

**Acyclische, cyclische und polycyclische
Trifluormethylgermanium-Chalkogenverbindungen
– Synthese und Struktur –**

DISSERTATIONSSCHRIFT

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Hans-Jürgen Kutsch
aus Herne

Bochum 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0031

Acyclische, cyclische und polycyclische
Trifluormethylgermanium-Chalkogenverbindungen
- Synthese und Struktur -

Dissertationsschrift
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Hans-Jürgen Kutsch
aus Herne

Bochum 1988

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität Bonn am 26. April 1988
vorgelegt und ist als Dissertation für den Erwerb des Grades eines
Doktors der Philosophie angenommen.

Die Arbeit wurde von der Fakultät für
Geographie und Geologie angenommen.

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt
Die Arbeit ist für die wissenschaftliche Disziplin der Geographie
als Dissertation angenommen.

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt

Disputation: 26. April 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1984 bis November 1987 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum erstellt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas,

danke ich für die allzeitige Unterstützung und für sein stets großes Interesse an der Thematik meiner Arbeit.

Besonders herzlich möchte ich mich bei den Kolleginnen und Kollegen bedanken, die ihren Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit geleistet haben.

1.	EINFÜHRUNG	1
2.	KONZEPT	5
3.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
3.1	Trifluormethylierung am Germanium	7
3.2	Die Germanium-Chalkogen Bindung	9
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	12
4.1	Trifluormethyl-trifluormethylchalkogeno-germane (CF ₃) _n Ge(ECF ₃) _{4-n} (E = S, Se, n = 1 - 3)	12
4.2	Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenane (CF ₃) ₃ GeEGe(CF ₃) ₃ (E = S, Se, Te)	15
4.3	Bis(trifluormethyl)germachalkogenane [(CF ₃) ₂ GeE] _n (E = O, S, Se)	17
4.3.1	Theoretische Aspekte	17
4.3.2	Bis(trifluormethyl)germoxan [(CF ₃) ₂ GeO] _x	19
4.3.3	Bis(trifluormethyl)germathian und -selenan [(CF ₃) ₂ GeE] _n (E = S, n = 3; E = Se, n = 3, 2)	23
4.3.4	Bis(trifluormethyl)germazan [(CF ₃) ₂ GeNH] ₃	24
4.4	Trifluormethylgermaseschalkogenane (CF ₃ GeE _{1,5}) _n (E = O, S, Se)	25
4.4.1	Theoretische Aspekte	25
4.4.2	Trifluormethylgermaseschioxan (CF ₃ GeO _{1,5}) _x	27
4.4.3	Trifluormethylgermaseschisulfan und -selenan (CF ₃ Ge) ₄ E ₆ (E = S, Se)	28
4.5	Trifluormethyl-silaseleno-germane (CF ₃) _n Ge(SeSiH ₃) _{4-n} (n = 1 - 3)	32
4.6	1-Trifluormethylgermatran CF ₃ Ge(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	35
5.	SPEKTROSKOPIE	38
5.1	IR-Spektren	38
5.1.1	CF ₃ -Valenz und -Deformationsschwingungen	38
5.1.2	Germanium-Chalkogen-Schwingungen	40
5.1.2.1	Ge-O-Valenzschwingungen	41

5.2	Massenspektren	42
5.2.1	Isotopie	42
5.2.2	Fragmentierung	44
5.3	NMR-Spektren	49
5.3.1	^{19}F -NMR-Spektren	49
5.3.2	^{13}C -NMR-Spektren	54
5.3.3	^{77}Se -NMR-Spektren	59
6.	PRÄPARATIVER TEIL	62
6.1	Allgemeines	62
6.2	Ausgangsverbindungen	66
6.3	Trifluormethyl-trifluormethylchalkogeno-germane ...	77
6.4	Trifluormethyl-silaseleno-germane	85
6.5	Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenane	89
6.6	Bis(trifluormethyl)germachalkogenane	94
6.7	Trifluormethylgermassequichalkogenane	100
6.8	Bis(trifluormethyl)germazan	105
6.9	1-Trifluormethylgermatran	106
7.	ZUSAMMENFASSUNG	109
8.	LITERATUR	112

Verzeichnis der Verbindungen

(I)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeSCF}_3$
(II)	$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SCF}_3)_2$
(III)	$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SCF}_3)_3$
(IV)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeSeCF}_3$
(V)	$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SeCF}_3)_2$
(VI)	$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SeCF}_3)_3$
(VII)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeSeSiH}_3$
(VIII)	$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_2$
(IX)	$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_3^{1)}$
(X)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CF}_3)_3$
(XI)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeSGe}(\text{CF}_3)_3$
(XII)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeSeGe}(\text{CF}_3)_3$
(XIII)	$(\text{CF}_3)_3\text{GeTeGe}(\text{CF}_3)_3$
(XIV)	$[(\text{CF}_3)_2\text{GeO}]_x$
(XV)	$[(\text{CF}_3)_2\text{GeS}]_3$
(XVI a, b)	$[(\text{CF}_3)_2\text{GeSe}]_{3,2}$
(XVII)	$[(\text{CF}_3)_2\text{GeNH}]_3$
(XVIII)	$[\text{CF}_3\text{GeO}_{1,5}]_x$
(XIX)	$(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{S}_6$
(XX)	$(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{Se}_6$
(XXI)	$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

¹⁾ nicht isoliert

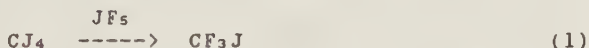


1. EINFÜHRUNG

Die Substitution organischer Reste durch perfluororganische Gruppen führt oft zu drastischen Änderungen im physikalischen und chemischen Verhalten einer Verbindung. Eine Vielzahl dieser fluormodifizierten Substanzen wird heute wegen ihrer außergewöhnlich vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. thermische Belastbarkeit oder chemische Resistenz, industriell hergestellt.

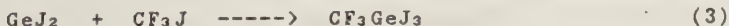
Perfluoralkylelement-Verbindungen können formal als Bindglieder zwischen fluororganischer und anorganischer Chemie betrachtet werden, unter denen wiederum Trifluormethylelement-Verbindungen die Grundkörper dieser Verbindungsklasse bilden.

Die Darstellung des Trifluorjodmethans im Jahre 1948 [1],



infolge derer eine Vielzahl von Trifluormethylverbindungen, insbesondere der Nichtmetalle, synthetisiert wurde, ebnete den Weg zur Entwicklung dieses Gebiets.

Mit zunehmendem Metallcharakter des an die CF_3 -Gruppe gebundenen Elements ließ sich eine Trifluormethylierung jedoch nur unter Anwendung spezieller Syntheseschritte erreichen. So gelangte man bei den Metallen und Halbmetallen der vierten Hauptgruppe zunächst nur unter Einsatz divalenter Spezies [2, 3],



oder unter Ausnutzung extrem schwacher Metall-Metall-Bindungen [4, 5]



zu trifluormethylierten Verbindungen.

Das Fehlen universell anwendbarer Synthesemethoden wurde mit der Destabilisierung der CF_3 -Element-Gruppe bei zunehmendem Metallcharakter des Elements erklärt, die sich im Wesentlichen auf drei Ursachen zurückführen läßt:

1. Coulomb'sche Abstoßung zwischen Kohlenstoff und Element. Untersuchungen von YOKEZEKI und BAUER [6] ergaben, daß bei Elementen mit einer Elektronegativität unter 2,5 die Trifluormethylsubstitution eine Verlängerung und somit Schwächung der Element-Kohlenstoffbindung im Vergleich zu methylsubstituierten Verbindungen bewirkt.

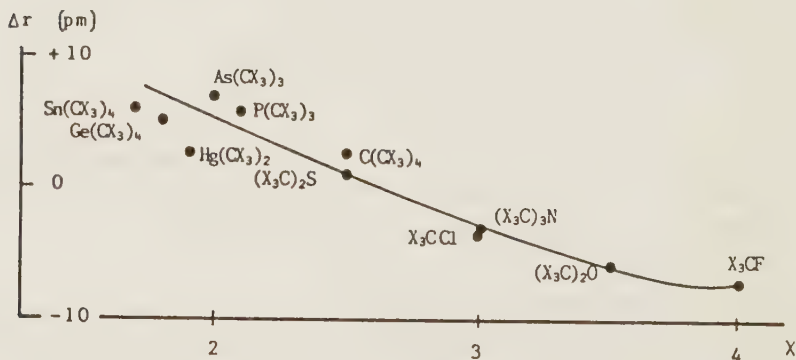
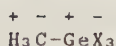
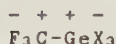


Abb. 1: Korrelation zwischen $\Delta r = r(\text{M-CF}_3) - r(\text{M-CH}_3)$ und der Elektronegativität von M, (χ)

Eine anschauliche Erklärung hierfür erhält man, wenn die elektrostatische Wechselwirkung der Atome, hier am Beispiel des CF_3GeX_3 und des CH_3GeX_3 ($\text{X} = \text{Halogen}$) verglichen wird. Während in der methylsubstituierten Verbindung alternierende Partialladungen eine Stärkung der Ge-C-Bindung bewirken,



stehen sich im CF_3GeX_3 zwei positiv polarisierte Zentren gegenüber, die zwangsläufig zu einer Schwächung der Bindung führen.



2. Stabilisierung divalenter Spezies mit steigender Ordnungszahl.

Die in der vierten Hauptgruppe von oben nach unten zunehmende Stabilität der Oxidationsstufe +2 bewirkt, daß z.B. CF_3SnJ_3 nicht in Analogie zu den Gleichungen (2) und (3) aus SnJ_2 und CF_3J dargestellt werden kann [3], sondern in Umkehrung der Reaktion in die Ausgangskomponenten zerfällt [7].

3. Element-Fluor-Bindungsbildung.

Diese besonders beim Silizium aufgrund der hohen Si-F-Bindungsenergie (582 kJmol^{-1} [8]) ausgeprägte Tendenz begrenzt im Wesentlichen die thermische Stabilität einer CF_3 -Element-Gruppe.

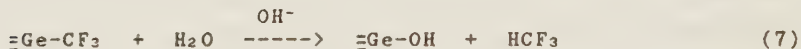


So konnten Perfluororganosilikone, die die chemische Resistenz der C-F-Bindung mit der thermischen Belastbarkeit der Si-O-Bindung in einer Substanz verbinden sollten, die Erwartungen nicht erfüllen [9]. Auch konnte z.B. erst in jüngster Zeit Trifluormethylsilan, der Grundkörper der perfluoralkylsilane, synthetisiert werden [10]. Einmal gebildet, erwies sich die Verbindung dann jedoch als unerwartet stabil.

Die Trifluormethylverbindungen des Germaniums zeichnen sich dagegen durch eine bemerkenswert große Stabilität aus. So bleibt das $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ bis 155°C unverändert. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt langsame Zersetzung unter Redistribution [11].



Die relative "Inertheit" der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen zeigt sich besonders in den chemischen Reaktionen an Trifluormethyljodgermanen, $(\text{CF}_3)_n\text{GeJ}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$), deren gemeinsames Merkmal die Persistenz der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppe ist. Lediglich der Angriff starker Nucleophile, wie OH^- oder NH_3 , kann zur Spaltung der Ge-C-Bindung unter Fluoroform-Eliminierung führen [3].



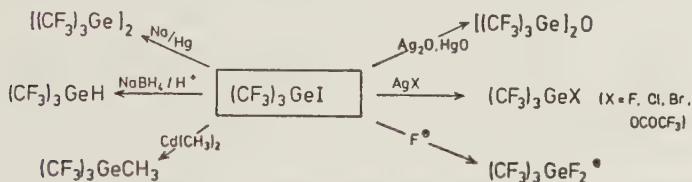
Die Eigenschaft als einbindige, funktionelle Gruppe sowie die hohe Elektronegativität von 3,46 [12, 13] erlaubt die Einordnung der CF_3 -Gruppe als Parahalogen in das von HAAS [14, 15] vorgelegte Konzept der Elementverschiebung.

Das chemische Erscheinungsbild der Trifluormethylgermaniumverbindungen wird allerdings weniger vom halogenähnlichen Verhalten der CF_3 -Gruppe als vielmehr von der Funktionalität der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen geprägt.

Demzufolge sind $\text{CF}_3\text{Ge}\equiv$, $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}=\text{}$ und $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}-$ Paraelemente 1. Ableitung der fünften, sechsten bzw. siebten Hauptgruppe und sollten in Korrelation zu den Basiselementen stehen. EUJEN wies bereits auf die Halogenähnlichkeit der $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppierung hin und bezeichnete sie als "pseudo-Jod" [16]. Inzwischen konnte diese Aussage durch die Arbeiten von LAUFS [17] erhärtet werden.

2. KONZEPT

Zu Beginn dieser Arbeit waren nur einige Reaktionen der Trifluormethylgermane bekannt, die, mit wenigen Ausnahmen, als Austauschreaktionen der an eine $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppierung gebundenen Halogenreste durch andere, einbindige Liganden definiert werden können. Eine Auswahl am Beispiel der Reaktionen des $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ zeigt das folgende Schema:



Schema 1: Reaktionen des $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$

Spätere Arbeiten führten zu Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_n\text{El}[\text{Ge}(\text{CF}_3)_3]_m$ (R = alkyl; El = C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As; m = 1, 2) [16].

Verbindungen der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen zu Chalkogenen sind, mit Ausnahme des $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ [11], in der Literatur nicht beschrieben.

Die Verknüpfung der einbindigen $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppe mit ein- oder mehrbindigen Liganden bzw. der zwei- oder dreibindigen $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen (n = 1, 2) mit einbindigen Liganden, führt zu Molekülen unitärer Zusammensetzung und Struktur.

Reaktionen der $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}$ - bzw. CF_3Ge -Gruppe mit mehrbindigen Liganden lassen jedoch eine Vielzahl möglicher Strukturvarianten (wie sie z.B. auf dem Gebiet der Silicone in beeindruckender Weise realisiert wurden) erwarten.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung und Eigenschaften der Trifluormethylgermanium-Chalkogenverbindungen. Besondere Berücksichtigung fand hierbei die Synthese cyclischer und adamantanoider Moleküle und die damit verbundene Analyse strukturchemischer Probleme.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

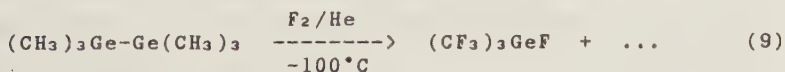
3.1 Trifluormethylierung am Germanium

In der Literatur werden fünf Methoden zur Darstellung trifluormethylsubstituierter Germane beschrieben.

1. Direktfluorierung von Tetramethylgerman [18, 19].

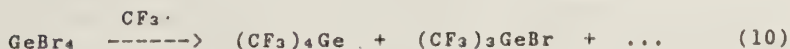


Unter geeigneten Bedingungen führt diese Synthese in 63 proz. Ausbeute zum $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$. Daneben entstehen, insbesondere bei Änderungen der Versuchskonditionen, eine Reihe polyfluorierter Methylgermane sowie, bedingt durch Spaltung der Germanium-Kohlenstoff-Bindung, Fluorkohlenwasserstoffe, die insgesamt nur schwer zu trennen sind. Die Fluorierung von Hexamethyldigerman führt schon unter milden Bedingungen zur Spaltung der Ge-Ge-Bindung [20].

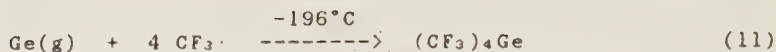


2. Synthese mittels CF_3 -Radikale [21 - 23].

Die durch Hochfrequenzentladung von C_2F_6 erzeugten, thermisch kalten CF_3 -Radikale reagieren mit Germaniumtetrabromid gemäß Gl. (10).



3. Kondensation von CF_3 -Radikalen und Ge-Metallldampf [24].



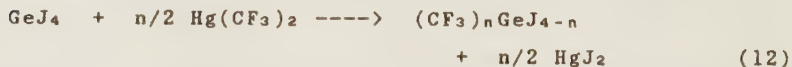
Die Umsetzung mit Germaniumdampf führt in 50 prozentiger Ausbeute zu $\text{Ge}(\text{CF}_3)_4$. Auch auf andere Metalle wie Sn, Bi oder Te ist diese Methode übertragbar. Bei Verwendung von Quecksilber entsteht $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in 89 prozentiger Ausbeute. Die beschriebenen Methoden sind apparativ aufwendig und ergeben in der Regel $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ als Hauptprodukt.

4. Addition von CF_3J an Germaniumdijodid.

Die von CLARK und WILLIS [3] erstmalig beschriebene Synthese ergibt neben sehr kleinen Mengen $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ Trifluormethyltrijodgerman in 42 proz. Ausbeute. EUJEN und BÜRGER berichten über die Optimierung des Verfahrens, die zur Erhöhung der Ausbeute an $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}_2$ auf 10 % führt [25]. $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ wird hierbei jedoch nicht beobachtet.

5. Umsetzung von GeJ_4 mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$.

Von allen bekannten Methoden ist dies die einzige, die zur vollständigen Reihe der mono-, di- und trisubstituierten Trifluormethylgermane führt [11].



Die Produktverteilung wird über das molare Verhältnis der Ausgangskomponenten gesteuert. Die gezielte Synthese nur eines Substitutionsproduktes ist jedoch nicht möglich.

Die Austauschreaktionen mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ sind durch die thermische Belastbarkeit der Produkte begrenzt. In jüngster Zeit intensivieren sich daher die Bemühungen zur Synthese

trifluormethylierender Agentien, die bereits unter milden Reaktionsbedingungen eine CF_3 -Substitution erlauben.

Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang Bis(trifluormethyl)cadmium und Bis(trifluormethyl)zink, die derzeit in den Arbeitsgruppen von BURTON, LAGOW und NAUMANN Gegenstand intensiver Untersuchungen sind [26 - 32].

3.2. Die Germanium-Chalkogenbindung

Der fundamentale Unterschied zwischen einer Si-O-Bindung und den Bindungen des Silizium zu den anderen Chalkogenen erfordert eine differenzierte Betrachtung der Silizium-Chalkogen-Verbindungen. Beim Übergang zum Element Germanium tritt augenscheinlich eine Änderung dieses Bindungsverhaltens ein. Während Silicium in der Natur ausschließlich in Form sauerstoffgebundener Silikate vorkommt, tritt Germanium vorwiegend sulfidisch als Germanit oder Argyrodit in Erscheinung.

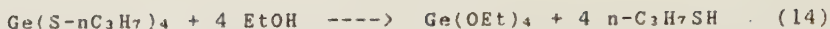
Zudem lassen sich Germanium als auch Zinn und Blei aus wässrigen Lösungen quantitativ als Sulfide fällen.

Dennoch läßt sich aus diesem Verhalten, das die Ge-S-Bindung gegenüber der Ge-O-Bindung bevorzugt erscheinen läßt, keine allgemeingültige Vorhersage über die Lage eines Ge-O/Ge-S-Bindungsgleichgewichts ableiten.

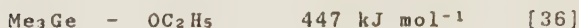
So bildet sich z.B. aus Dibutyldialkoxygerman durch Einleiten von H_2S das Dibutylgermathian [33],



andererseits lassen sich Ge-S-Bindungen alkoholytisch spalten [34].

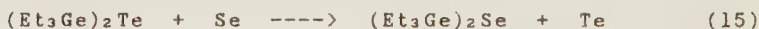


Im Gegensatz zur Siliciumchemie wird beim Germanium das Gleichgewicht Ge-O/Ge-S durch die am Germanium und Chalkogen gebundenen Liganden erheblich beeinflusst. Ein Vergleich zweier Ge-O-Bindungen verdeutlicht die Abhängigkeit der Bindungsenergie von den Liganden.

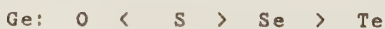
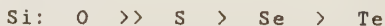


Dennoch sind in der Regel Organogermanium-Schwefel-Verbindungen stabiler als ihre Sauerstoffanaloga.

Eine Stabilitätsreihe für die Bindungen des Germaniums zu den Elementen Schwefel, Selen und Tellur läßt sich anhand folgender Austauschreaktionen ableiten [37]:

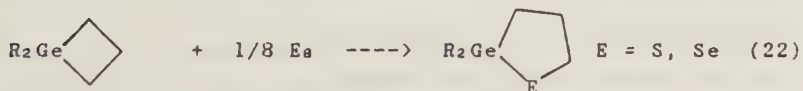
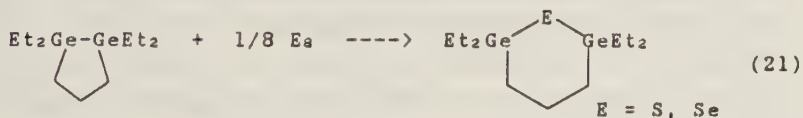
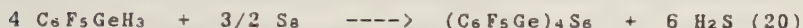
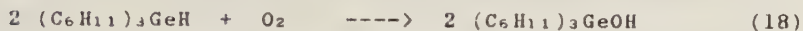


Hieraus ergibt sich, daß die Stärke einer Germanium-Chalkogenbindung offensichtlich beim Schwefel ein Maximum erreicht, das aber bei weitem nicht so ausgeprägt ist wie das der Si-O-Bindung bei den Silicium-Chalkogen-Verbindungen.



Die Knüpfung einer Germanium-Chalkogen-Bindung kann auf vielfältige Weise erfolgen. Neben den Festkörperreaktionen, die für die Synthese der rein anorganischen Verbindungen eine große Bedeutung haben, sind es in erster Linie Insertions- und Substitutionsreaktionen, die zur Bildung einer

Germanium-Chalkogenbindung führen. Wie die folgenden Beispiele veranschaulichen, kann die Insertion der Chalkogene in Ge-H, Ge-Ge oder Ge-C-Bindungen erfolgen [38 - 43].



Die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Synthesen lassen sich jedoch unter dem Begriff Substitutionsreaktionen zusammenfassen. Diese universelle Reaktion verläuft in der Regel im Sinne eines $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus, der durch den Angriff eines Nucleophils an das Germaniumatom eingeleitet wird.

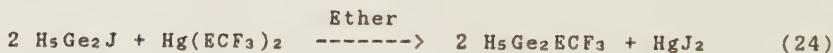
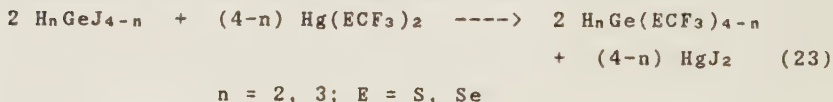
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Trifluormethyl-trifluormethylchalkogeno-germane



Bislang sind nur wenige Trifluormethylthio- und -seleno-Verbindungen mit Elementen der vierten Hauptgruppe (außer Kohlenstoff) bekannt. DOWNS und EBSWORTH [44] beschrieben 1960 das CF_3SSiH_3 , die erste Verbindung dieser Art; kurze Zeit später folgte die analoge Selenverbindung [45]. Außerdem konnte von MARSDEN [46] $CF_3SeSiMe_3$ isoliert werden. Mit den Arbeiten von Vongehr [47] wurde die gesamte Substanzklasse $H_nSi(ECF_3)_{4-n}$ ($n = 0 - 3; E = S, Se$) erschlossen.

Die ersten und bislang einzigen CF_3S bzw. CF_3Se -substituierten Germane wurden von HOLMES-SMITH und STOBART [48] im Jahre 1979 beschrieben. Zu ihrer Darstellung wurden H_3GeJ oder H_2GeJ_2 durch ein mit einer Mischung aus Sand und $Hg(ECF_3)_2$ ($E = S, Se$) gefülltes Reaktionsrohr kondensiert, während die Umsetzung mit Joddigerman, H_5Ge_2J , in etherischer Lösung zu den Substitutionsprodukten führte.

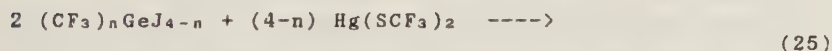


Eine analoge Reaktion mit H_2GeBr_2 und $Hg(SeCF_3)_2$ verlief unter unvollständigem Brom/ $SeCF_3$ -Austausch. Diese Beobachtung wird mit der chemischen Ähnlichkeit zwischen Brom und der $SeCF_3$ -Gruppe erklärt. Für die Synthese der Verbindungsklasse $(CF_3)_nGe(ECF_3)_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) schien es daher ratsam, Jodgermane als Ausgangskomponenten einzusetzen.

Die Reaktionen von $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ werden ohne Lösungsmittel durchgeführt, während die Umsetzung mit CF_3GeJ_3 aufgrund dessen Konsistenz die Zugabe von Pentan als Lösungsvermittler erfordert.

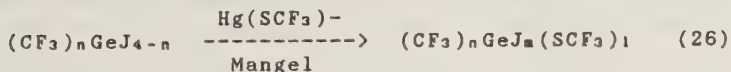
Die bei 25°C ablaufenden Reaktionen zeigen einen recht einheitlichen Verlauf. Nach kurzer Zeit (in der Regel sind dies ein paar Minuten) beginnt die Ausfällung von rotem Quecksilber(II)jodid.

Ein merklicher Unterschied bezüglich der Jod/ SCF_3 -Austauschgeschwindigkeit wird nicht beobachtet.



(I) - (III)

Die Substitutionen erfordern bei den gewählten Reaktionsbedingungen mit steigendem Jodanteil des Ausgangsgermans auch längere Reaktionszeiten. Zudem ist bei allen Umsetzungen ein Überschuß an $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ vonnöten, da andernfalls ein partieller Austausch stattfindet, der zu nicht trennbaren Gemischen führt.



$$n + m + l = 4; n, m, l = 1, 2$$

Der Jod/ SCF_3 -Austausch kann am besten über die ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die substituierten Germane werden anhand der Multiplizität der Signale, bedingt durch $^5\text{J}(\text{F}-\text{F})$ -Fernkopplungen, identifiziert (siehe auch spektroskopischer Teil).

Wiederholte ^{19}F -Messungen an gleichen Proben der partiell substituierten Produkte belegen, daß diese über einen Beobachtungszeitraum von ca. 2 Monaten in Lösung stabil sind.

Die Umsetzung von CF_3GeJ_3 mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in Pentan bei 60°C (Rückfluß) und einer Dauer von 14 Tagen führte zur Bildung des trimeren Thiocarbonylfluorids, $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{C}=\text{S}$, das, bereits an seiner tiefroten Farbe erkenntlich, anhand von IR- und ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert wurde. Eine thermisch bedingte Zersetzung von (III) ist aber ausgeschlossen, da sich die Verbindung unzersetzt destillieren läßt.

Die Substitutionsreaktionen mit $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ führen im Prinzip zu gleichen Ergebnissen. Hier wie dort erfolgt ein sukzessiver Austausch von Jod gegen die SeCF_3 -Gruppe bis zur Bildung der Endprodukte (IV) bis (VI). Auch in diesem Falle konnten alle partiell substituierten Komponenten ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Reaktion unterscheidet sich aber darin, daß nicht etwa HgJ_2 (rot) gebildet wird, sondern ein zunächst hellgelber, voluminöser Festkörper entsteht, der im weiteren Verlauf der Reaktion langsam in einen bräunlich-gelben, schweren Niederschlag von JHgSeCF_3 übergeht. Zur besseren Durchmischung, vor allem zu Beginn der Reaktion, werden deshalb die Umsetzungen aller drei Jodgermane in Pentan durchgeführt.

(I) - (VI) wurden durch fraktionierende Kondensation in reiner Form erhalten. Sie sind farblose Flüssigkeiten von eindringlichem Geruch, der überwiegend von den ECF_3 -Gruppen geprägt wird.

Bei 25°C sind (I) - (III) unzersetzt unter Schutzgasatmosphäre aufzubewahren. Die Selenkomponenten (IV) - (VI) zeigen Zersetzungstendenz unter leichter Verfärbung und

teilweise unter Abscheidung fester Produkte (bei VI). Durch Vergleich der NMR-Daten (^{19}F , ^{77}Se) wurde $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ als Zersetzungsprodukt nachgewiesen [49, 50].

4.2. Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenane, $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$, ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Die aus der Literatur bekannten Methoden zur Synthese der Organodigermachalkogenane sind die in Abschnitt 3.2. beschriebenen Einschubreaktionen der Chalkogene in die Ge-H- oder Ge-Ge-Bindung oder die Substitution des am Germanium gebundenen Halogens durch ein Chalkogen.

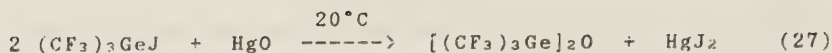
Der bezüglich der CF_3Ge -Verbindungen bevorzugte Weg ist der der Substitution, da die Insertion zunächst einen weiteren Syntheseschritt zur Bildung der Ge-H bzw. Ge-Ge-Bindung voraussetzt.

Die Substitution an Organohalogengermanen kann über drei verschiedene Wege erreicht werden.

1. Reaktion von H_2E mit Organochlor- oder -bromgermanen in Gegenwart eines Amins.
2. Umsetzung von Organohalogengermanen mit Alkalichalkogeniden.
3. Umsetzung der Organojodgermane mit Schwermetallchalkogeniden.

Methode 1 kann nur dann angewandt werden, wenn die Germane mit dem Amin keine stabilen Addukte bilden. Zum anderen gestaltet sich die Abtrennung des Produkts von den meist sublimierbaren Amin-Halogenwasserstoffaddukten oft recht schwierig.

In Analogie zu der von LAGOW [11] bereits beschriebenen Synthese des $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ gemäß Gl. (27)



wurde $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ mit Schwermetallchalkogeniden umgesetzt, jedoch erfolgte unter gleichen Bedingungen mit HgS bzw. HgSe sowie Ag_2S und Ag_2Se keine Reaktion. Führt man hingegen die Umsetzung mit HgS bzw. Ag_2Se bei 110 - 120°C durch, so entstehen in relativ guten Ausbeuten die gewünschten Produkte.



Hierbei ist eine genaue Einhaltung des Temperaturbereichs erforderlich. Höhere Temperaturen führen zur Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten, wie z.B. $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$, während unterhalb des gewählten Bereichs kein vollständiger Umsatz erfolgt.

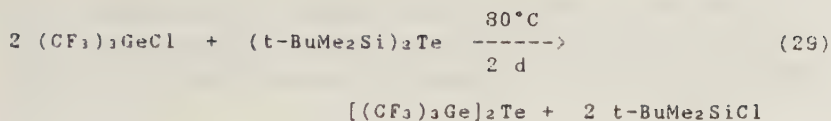
Wird die Reaktion des $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ mit käuflichem Natriumselenid durchgeführt (Methode 2), so wird im Gasphasen IR-Spektrum des entstandenen Produkts lediglich $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ beobachtet.

Dies ist auf die im Na_2Se immer enthaltenen Verunreinigungen wie Na_2O oder NaOH zurückzuführen.

Zusätzlich können Amide, die synthesebedingt in Alkalichalkogeniden meist in geringen Mengen vorhanden sind, zu unerwünschten Nebenprodukten führen.

Von einer Umsetzung von $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ mit Li_2Te zur Darstellung von (XIII) wurde daher abgesehen.

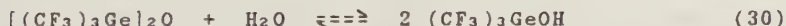
Alternativ hierzu wurde, unter Ausnutzung der extrem schwachen Silicium-Tellur-Bindung, $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$ mit $(t\text{-BuMe}_2\text{Si})_2\text{Te}$ gemäß Gl. (29) umgesetzt.



Von den Disilatelluranen wird $\text{(t-BuMe}_2\text{Si)}_2\text{Te}$ als das beständigste beschrieben [51]. Das bei der Reaktion entstehende Chlorsilan, ein leicht sublimierbarer Feststoff, erschwert jedoch die Trennung des Gemisches. Dennoch wurde (XIII) in reiner Form erhalten.

(X) bis (XIII) sind farblose Flüssigkeiten, von denen sich (XIII) bei Raumtemperatur allmählich unter Tellurabscheidung zersetzt.

Ein Hydrolysegleichgewicht, wie es für (X) beschrieben wird [52],



konnte für (XI) bis (XIII) nicht beobachtet werden.

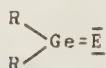
4.3. Bis(trifluormethyl)germachalkogenane, $\text{[(CF}_3\text{)}_2\text{GeE]}_n$, (E = O, S, Se)

4.3.1. Theoretische Aspekte

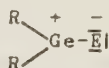
Germachalkogenane der Bruttozusammensetzung R_2GeE (R = einbindiger Ligand) können drei mögliche Strukturen ausbilden:

1. monomer als $\text{R}_2\text{Ge=E}$
2. cyclisch oligomer als $\text{(R}_2\text{GeE)}_n$ $n = 2, 3, 4$
3. offenkettig polymer als $\text{-(R}_2\text{)GeE-)}_x$

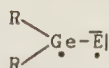
Die monomere Struktur impliziert das Vorhandensein einer Ge-E-Doppelbindung (a), wenn starke dipolare (b) oder radikalische (c) Grenzstrukturen vernachlässigt werden.



(a)



(b)

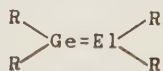


(c)

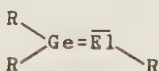
Doppelbindungen zum Germanium galten lange Zeit als nicht realisierbar. Neuere Forschungsergebnisse widersprechen jedoch dieser mittlerweile arg strapazierten "Doppelbindungsregel".

So wird in jüngster Zeit vermehrt über stabile Verbindungen mit Ge=N, Ge=P, Ge=C und Ge=Ge-Doppelbindungen berichtet [53 - 58].

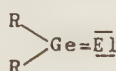
Die Stabilisierung der Doppelbindung wird in der Regel durch die an beiden Bindungspartnern gebundenen, sterisch anspruchsvollen Liganden ermöglicht. Bei den hypothetischen "Germachalkogenoketonen", $\text{R}_2\text{Ge}=\text{E}$, entfällt der stabilisierende Beitrag eines der an dem Doppelbindungspartner gebundenen Liganden.



El = C, Ge

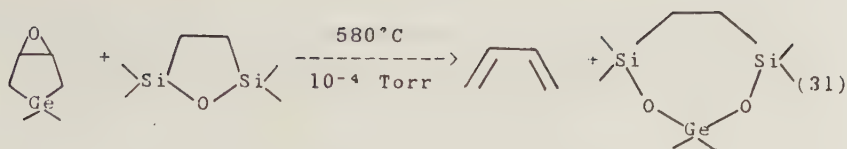


El = N, P



El = Chalkogen

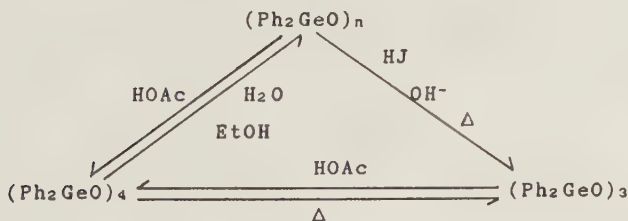
Dies mag ein Grund dafür sein, daß Moleküle mit stabilen Ge-Chalkogen-Doppelbindungen bislang nicht synthetisiert wurden. Dennoch werden z.B. Einschubreaktionen von Dimethylgermoxan in eine Si-O- oder Si-Cl-Bindung unter dem Aspekt einer sich intermediär bildenden Ge-O-Doppelbindung diskutiert [59].



Die aus der Literatur bekannten Diorganogermachalkogenane sind jedoch ausnahmslos oligomerer oder polymerer Natur. Diorganogermoxane existieren in trimerer, tetramerer und polymerer Form, von denen einige ineinander umwandelbar sind. MOEDRITZER [60] postulierte ein Gleichgewicht zwischen trimerer und tetramerer Form anhand NMR-spektroskopischer Messungen,



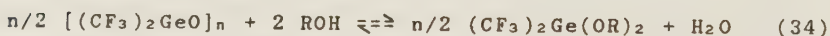
während METLESICS und ZEISS [61] für Diphenylgermoxan die im folgenden Schema gezeigten Gleichgewichte formulierten:



4.3.2. Bis(trifluormethyl)germoxan, $[(\text{CF}_3)_2\text{GeO}]_x$

Die Darstellung von (XIV) erfolgte aus $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ und HgO in benzolischer Suspension. (XIV) ist ein weicher, sublimierbarer Feststoff, der infolge von Reibung (mörsern etc.)

eine enorme statische Aufladung erfährt und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, CS₂ oder Alkanen ist. Eine Lösung von (XIV) in Aceton zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen im Bereich zwischen -56 und -59 ppm, die auf eine uneinheitliche Reaktion mit dem Lösungsmittel hinweisen. In niederen Alkoholen ist (XIV) extrem leicht löslich (Singulett im ¹⁹F-NMR), was auf ein mögliches reversibles Alkoholysegleichgewicht zurückzuführen ist.



Ähnliche Gleichgewichte werden auch an anderen Organogermoxanen beobachtet [62].

Aus einer benzolischen Lösung, die mit wenigen Tropfen Methanol versetzt wird, können durch Umkristallisation Einkristalle von (XIV) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den polymeren Charakter von (XIV).

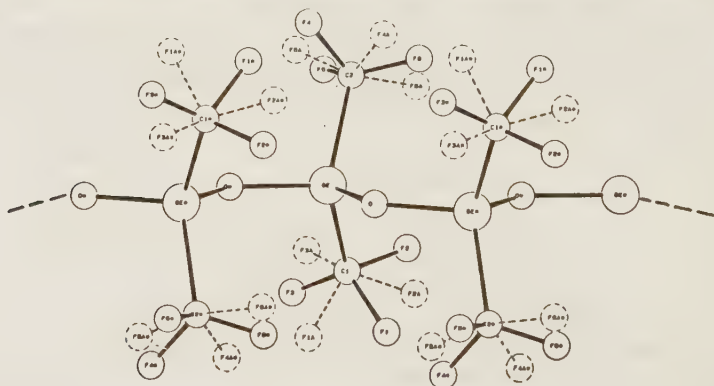


Abb. 2: Molekülstruktur des [(CF₃)₂GeO]_x

Die Lage der Fluor-Atome ist nicht fixiert. Wie aus dem zweidimensionalen Packungsdiagramm hervorgeht, stehen sich die CF₃-Gruppen so gegenüber, daß es zu stärkeren Abstoß-

sungskräften zwischen den Fluor-Atomen und infolgedessen zu einer Drehbewegung um die Ge-C-Bindungsachse kommt,

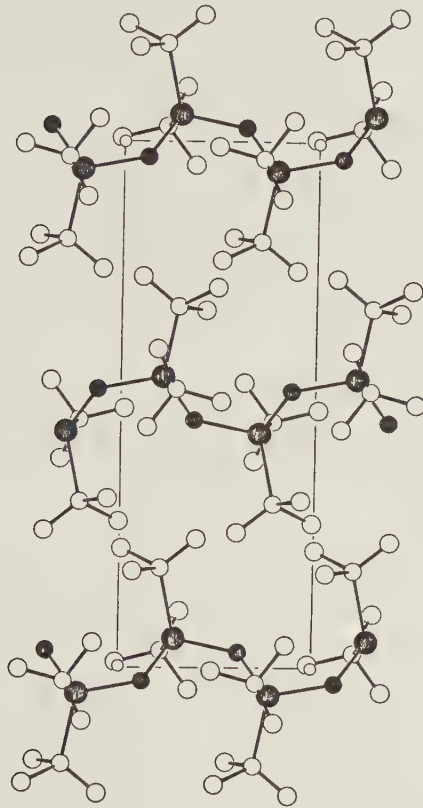


Abb. 3: Zweidimensionales Packungsdiagramm
des $[(CF_3)_2GeO]_x$

Die Ge-O-Bindungsparameter von (XIV) werden denen der Digermoxane, $(R_2Ge)_2O$, gegenübergestellt, da von Diorganogermoxanen bislang keine Strukturdaten ermittelt wurden.

	r(Ge-O) [pm]	Ge-O-Ge (Grad)	Lit.
$(H_3Ge)_2O$	176,7	126,5	[63]
$(Me_3Ge)_2O$	177	141	[64]
$(Ph_3Ge)_2O$	176,7	135,2	[65]
$[(PhCH_2)_3Ge]_2O$	173	180	[66, 67]
$[(CF_3)_3NH_3Ge]_2O$	172,3	180	[52]
(XIV)	175,8; 171,8	133,3	-

Tab. 1: Ausgewählte Bindungsparameter in Germoxanen

Ein sinnvoller Vergleich der Daten ist nur anhand der Ge-O-Bindungsabstände möglich, da der Ge-O-Ge-Bindungswinkel zu sehr von der Art des Liganden und der Koordination am Germanium abhängt.

Neben dem kleinen Wert von 171,8 pm sind es vor allem die alternierenden Ge-O-Bindungsabstände, die die Struktur ungewöhnlich erscheinen lassen. Hieraus könnte eine bevorzugte Spaltung der längeren Ge-O-Bindung abgeleitet werden. Im Einklang hierzu steht auch die leichte Sublimierbarkeit von (XIV), die nur so zu verstehen ist, daß bereits geringe thermische Belastung die Herauslösung niedermolekularer $(CF_3GeO)_n$ -Einheiten aus dem Molekülverband bewirkt.

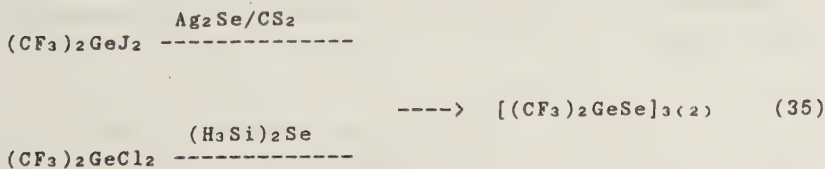
Abfangreaktionen mit Dienen, die die mögliche Existenz einer $(CF_3)_2Ge=O$ -Einheit über eine Diels-Alder [4+2]-Cycloaddition unter Beweis stellen sollten, führten zu keinen klaren Ergebnissen. Die Umsetzung von (XIV) mit Cyclopentadien in Hexan oder ohne Lösungsmittel bei Temperaturen bis 120°C ergibt einen tiefdunkelblauen Feststoff, der aber nicht charakterisiert werden konnte.

4.3.3. Bis(trifluormethyl)germathian und -selenan,
 $[(CF_3)_2GeE]_n$, (E = S, n = 3; E = Se, n = 2, 3)

In Analogie zu (XI) und (XII) werden Bis(trifluormethyl)-germathian (XV) und -selenan (XVI) durch Reaktion von $(CF_3)_2GeJ_2$ mit HgS bzw. Ag_2Se dargestellt. Die Verwendung eines Lösungsmittels, in diesem Fall CS_2 , ist erforderlich, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen.

Während (XIV) nur in polymerer Form vorliegt, wird (XV) ausschließlich als Trimeres erhalten. (XVI) liegt überwiegend als Trimeres (XVI, a) (> 90 %) vor, daneben wird das Dimere (XVI, b) im Massenspektrum nachgewiesen (siehe spektroskop. Teil). Die kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol ergab eine im Vergleich zum Trimeren (868,7) verminderte Molmasse (843). Trennoperationen, wie fraktionierende Kondensation oder chromatographische Methoden (Selen-Abscheidung an Säule bzw. Detektor), blieben erfolglos. Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Messungen in C_6F_6 -Lösungen lassen keine Rückschlüsse auf die Konformation der cyclischen Verbindungen zu.

In einer weiteren Reaktion wurde $(CF_3)_2GeCl_2$ mit $(H_3Si)_2Se$ als selenliefernde Komponente umgesetzt. Das Dichlorgerman wird im Überschuß eingesetzt, da ansonsten nur eine partielle Substitution erfolgt, die zu Silaseleno-Germanen führt (siehe Kapitel 4.5.). Die bei 80°C durchgeführte Reaktion liefert jedoch wieder ein Oligomerenmisch nahezu gleicher Zusammensetzung.



(XV) und (XVI) sind farblose Flüssigkeiten, von denen (XVI) zur Selenabscheidung neigt.

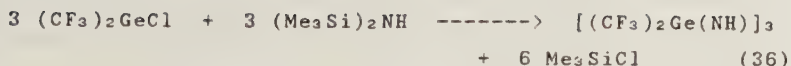
Aus dem Produktgemisch der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ mit $(^t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{Te}$, die unter gleichen Reaktionsbedingungen wie für (XIII) beschrieben durchgeführt wurde, konnte kein Trifluormethylgermatelluran isoliert werden.

4.3.4. Bis(trifluormethyl)germazan, $[(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{NH})]_3$

Die strukturelle Sonderstellung des Germoxans (XIV) veranlaßte eine Analogiebetrachtung der nach dem Grimm'schen Hydridverschiebungssatz in Korrelation stehenden funktionellen Gruppen $-\text{O}-$ und $-\text{NH}-$. Deshalb sollte eine geeignete Synthese für ein Germazan, $[(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{NH})]_n$, gefunden werden.

Da Basen wie Ammoniak unter nicht streng kontrollierten Bedingungen die Ge-C-Bindung spalten können und Imide im allgemeinen nur schwer zugänglich sind, wurde Hexamethyldisilazan als stickstoffliefernde Komponente eingesetzt.

Die im Einschlußrohr bei 120°C durchgeführte Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ führt aber zunächst nicht zum gewünschten Germazan, sondern es finden lediglich Teilsubstitutionen statt, wie aus den IR-Spektren der vom Me_3SiCl getrennten Produkte hervorgeht. Offenbar kommt es im geschlossenen System nach gewisser Zeit zu einer Einstellung eines Produktgleichgewichts. Bei der Destillation dieser flüssigen Produkte wird dann jedoch erneut Me_3SiCl gebildet und (XVII) sublimiert an die kalten Teile der Destillationsapparatur, so daß folgende Bruttogleichung aufgestellt werden kann:



(XVII) ist im Gegensatz zu (XIV) trimer. Dies läßt sich aus dem Massenspektrum ableiten, das von dem des (XIV) völlig verschieden ist und denen des trimeren Germathians (XV) und -selenans (XVI, a) ähnelt (siehe spektroskop. Teil).

Der relativ hohe Schmelzpunkt von 92°C (zum Vergleich: (XV) und (XVI) sind flüssig) ist vermutlich auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen, die z.B. auf Wasserstoffbrückenbindungen zum Stickstoff beruhen können.

(XVII) ist im Gegensatz zu (XIV) auch in Standardsolventien wie CHCl_3 (CDCl_3) löslich.

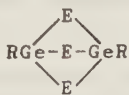
4.4. (Trifluormethyl)germasquichalkogenane, $(\text{CF}_3\text{GeE}_{1,5})_n$

4.4.1. Theoretische Aspekte

Die Verknüpfung dreibindiger RGe-Gruppen mit den zweibindigen Chalkogenresten -E- läßt eine Vielzahl möglicher Strukturen erwarten. Für $n = 2$ ergäbe sich der theoretisch kleinste Aufbau eines solchen Moleküls, das zwei mögliche Strukturen ausbilden könnte,



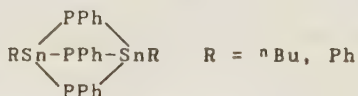
(d)



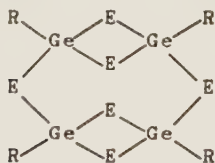
(e)

von denen (d) wegen der bereits diskutierten Instabilität der GeE-Doppelbindung die unwahrscheinlichere ist. Bei (e) ist eine große Ringspannung des Ge_2E_2 -Vierrings zu erwar-

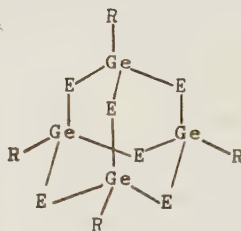
ten, die zudem durch eine äquivalente GeEGe-Brücke noch verstärkt wird. Dennoch ist Struktur (e) nicht auszuschließen, wie das Beispiel des bicyclischen Stannaphosphans beweist [68].



Die nächsthöhere oligomere Einheit ist tetramer ($n = 4$) und hat die allgemeine Formel $(\text{RGe})_4\text{E}_6$. Oligomere dieses Typs sind wohlbekannt und können in zwei möglichen Strukturen auftreten.



(f)



(g)

Mit dem von SCHERER [69] beschriebenen $\text{P}_4(\text{NR})_6$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$) gelang erstmals die Synthese eines Moleküls mit der Struktur (f). Beim Erhitzen lagert es sich jedoch in die thermodynamisch stabilere Form (g) um. Von den Elementen der vierten Hauptgruppe (außer Kohlenstoff) sind keine derartigen Strukturen (f) bekannt. Demzufolge haben die in der Literatur beschriebenen tetrameren Germasesquichalkogenane Adamantanstruktur (g).

Ab $n = 6$ bilden sich polyedrische Moleküle, die für $n = \infty$ Blattstruktur annehmen [70].

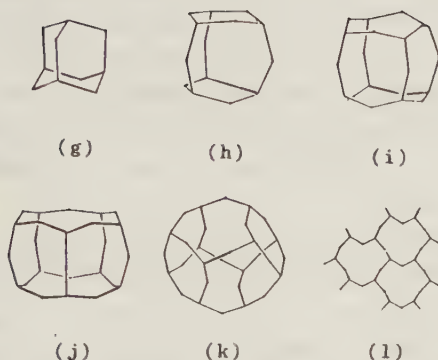


Abb. 4: Polycyclische Strukturen in Sesquichalkogenanen

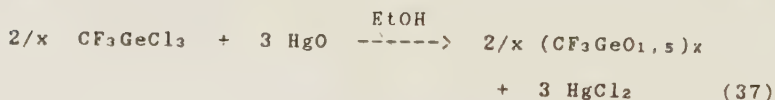
Röntgenstrukturanalysen von $(^t\text{BuGe})_6\text{O}_9$ ($n = 6$) und $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{GeO}_{1,5})_n$ ($n = \infty$) beweisen mittlerweile die Existenz der Strukturen (h) und (l) [70, 71]. Die anderen (i) bis (k) sind nur aus dem Bereich der Siliziumchemie bekannt [72 - 74].

4.4.2. Trifluormethylgermasesquioxan, $(\text{CF}_3\text{GeO}_{1,5})_x$

Setzt man, wie für (XIV) beschrieben, CF_3GeJ_3 mit HgO in benzolischer Lösung um, so entsteht in einer unkontrollierten, inhomogenen Reaktion neben HgJ_2 ein schaumiger, weißer Feststoff, der nicht vom HgJ_2 abgetrennt werden konnte.

Die Reaktion von CF_3GeCl_3 mit HgO in Ethanol hingegen führt zu einem Gemisch aus HgCl_2 und Germoxan-Polymeren, aus dem das HgCl_2 quantitativ durch Sublimation entfernt werden kann. Aus dem zurückgebliebenen Feststoff wird (XVIII)

durch zweimalige Umkristallisation aus Methanol in Form farbloser Kristallaggregate gewonnen.



Mit zunehmendem Kristallisationsgrad nimmt die Löslichkeit in Methanol ab. (XVIII) bildet keine isolierten Kristalle definierter Form, wie (XIV), sondern einen Kristallverbund aus sternförmigen Kristallsegmenten. Hinweise auf niedermolekulare Oligomereinheiten ergeben sich nicht.

Das Massenspektrum weist nur Bruchstücke kleiner Massen auf, wie sie aus der Loslösung aus einem Polymerverband zu erwarten sind. (XVIII) ist bis 300°C nicht schmelzbar und kann selbst im Hochvakuum nicht sublimiert werden.

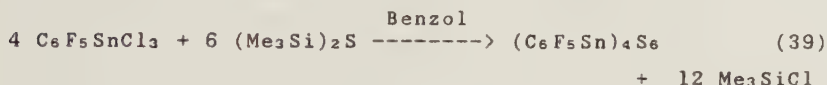
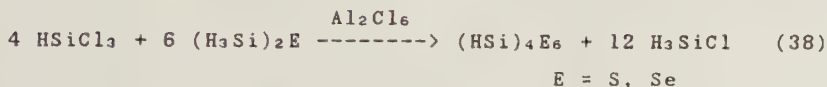
Eine Polymerstruktur ähnlich der des Carboxyethylgermasesquisioxans (Struktur (1)) ist daher wahrscheinlich.

4.4.3. Trifluormethylgermasesquisulfan und -selenan, $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{S}_6$ und $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{Se}_6$

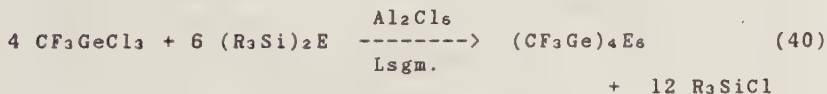
Kovalente Germasesquisulfane und -selenane der allgemeinen Formel $(\text{RGe})_4\text{E}_6$ ($\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{Br}, \text{J}; \text{E} = \text{Se}, \text{R} = \text{Ph}, \text{J}$) [41, 75 - 80] mit adamantanoidem Gerüst sind in der Literatur beschrieben.

Kürzlich wurde über Derivate des Carboxyethylgermasesquisulfans und deren biologische Wirkung berichtet [81]. Daneben sind anionische Spezies des Typs $\text{Ge}_4\text{E}_{10}^{4-}$ bekannt [82]. Der Artikel von MIRONOV et al. [83] gibt einen Überblick über Adamantanstrukturen des Siliciums, Germaniums und des Zinns.

Disilachalkogenane, $(R_3Si)_2E$, haben sich als effektive Reagentien bei der Synthese von Adamantanen des Siliciums, Germaniums und des Zinns erwiesen, besonders dann, wenn übliche Methoden versagten. Die folgenden Synthesegleichungen stellen dies unter Beweis [84, 85].



Bei den Umsetzungen von CF_3GeCl_3 mit $(R_3Si)_2S$ ($R = H, Me$) in CS_2 -Lösung entsteht unter Al_2Cl_6 -Katalyse (XIX) als weißer Feststoff. (XX) bildet sich in gleicher Weise mit $(H_3Si)_2Se$ in n-Hexan als Lösungsmittel und wird als gelbliches Pulver erhalten.



Beide Feststoffe sind in konventionellen Lösungsmitteln unlöslich. Aus CS_2/C_6F_6 -Mischungen (1 : 2 bis 1 : 3), in denen (XIX) und (XX) aber auch nur gering löslich sind, können durch Umkristallisation Einkristalle erhalten werden.

(XIX) kristallisiert in farblosen, (XX) in strohgelben, oktaederförmigen Kristallen. Letztere zersetzen sich sehr langsam an Luft unter Selenabscheidung.

An beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die den adamantanoiden Aufbau der Moleküle bestätigen. Beide Verbindungen sind isomorph und gehören dem kubischen Kristallsystem an.

	(XIX)	(XX)
Raumgruppe	Fd3m (Nr. 227)	Fd3m (Nr. 227)
Z	8	8
a = b = c [Å]	15,826 (3)	16,056 (5)
V [Å]	3964	4139,5
Dichte [gcm ⁻³]	2,54	3,38

Tab. 2: Kristallographische Daten von (XIX) und (XX)

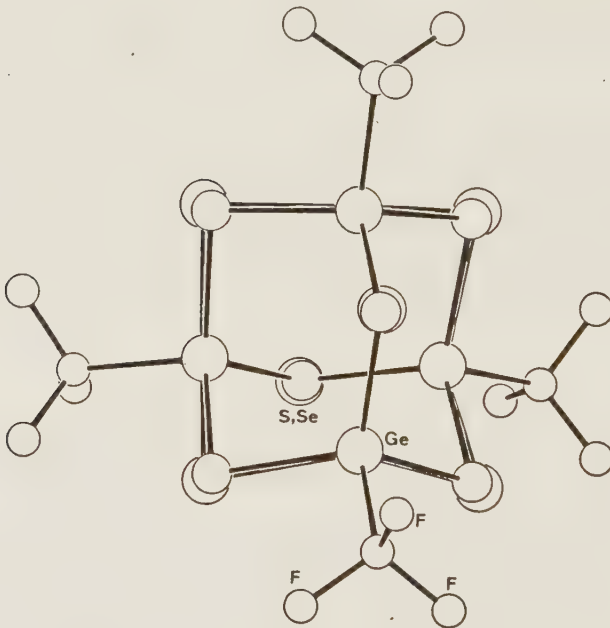


Abb. 5: Molekülstrukturen von $(CF_3Ge)_4Se_6$ und $(CF_3Ge)_4Se_8$

	(XIX)	(XX)
Ge-E	221,0 (2)	234,4 (1)
Ge-C	199,6 (7)	201,9 (9)
F-C	131,2 (8)	132 (1)
E-Ge-C	104,7 (2)	103,4 (3)
E-Ge-E	113,8 (1)	114,8 (1)
Ge-E-Ge	99,9 (1)	97,3 (1)
F-C-Ge	112,4 (4)	112,0 (6)
F-C-F	106,3 (5)	106,8 (7)

Tab. 3: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]
in (XIX) und (XX)

	r(Ge-E) [pm]	Ge-E-Ge [°]	E-Ge-E [°]	Lit.
(XIX)	221,0	99,9	113,8	-
(MeGe) ₄ S ₆	221,6	104,6	111,8	[86]
(BrGe) ₄ S ₆	221,4	100,5	113,5	[78]
(JGe) ₄ S ₆	221,9	101,0	113,3	[78]
(XX)	234,4	97,3	114,8	-
(JGe) ₄ Se ₆	235,3	98,7	114,2	[80]
(PhGe) ₄ Se ₆	235,0	102,1	-	[79]

Tab. 4: Mittlere Bindungslängen und -winkel in adamantanoiden Germa-sulfanen und -selenanen.

Beachtenswert erscheint in (XIX) eine Verkleinerung des Bindungswinkels am Schwefel gegenüber dem entsprechenden eher tetraedrischen Wert in der Methylverbindung (104,6°). In sterisch weniger beanspruchten Systemen wird dieser Winkel zu 106 - 112° bestimmt [87, 88]. In (XX) reduziert

sich der Wert auf $97,3^\circ$. Die Bindungswinkel an den Germanium-Atomen werden jedoch in sämtlichen Verbindungen in vergleichbaren Bereichen gefunden [89].

4.5. Trifluormethyl-silaseleno-germane,



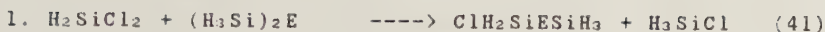
Durch die schwache Silicium-Chalkogen-Bindung in Disilathian und -selenan wird bei Umsetzungen mit Trifluormethylchlorgermanen das Bindungsgleichgewicht



auf die Seite der Germanium-Chalkogen-Bindung verschoben. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen gelingt so, wie beschrieben, die Darstellung der Trifluormethylgermachalkogenane.

Die Reaktionen können jedoch unter modifizierten Bedingungen so geführt werden, daß nur eine partielle Spaltung der SiESi-Gruppierung unter Beibehalt einer H_3SiE -Gruppe stattfindet. Dies wurde zuerst bei der Reaktion von $(CF_3)_2GeCl_2$ mit $(H_3Si)_2Se$ anhand der IR-Spektren der Produkte, die neben den typischen CF_3 -Schwingungen auch die der SiH_3 -Gruppe enthielten, erkannt.

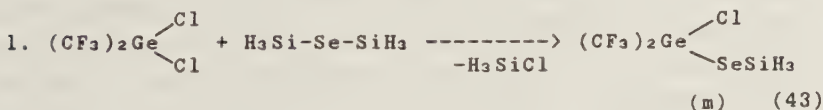
Ähnliche Reaktionen unter Erhalt einer Silachalkogeno-Gruppe sind aus der Literatur bekannt. In früheren Arbeiten von DRAKE und VAN DYKE [90 - 92] wurden bereits gemischte Silagermachalkogenane der allgemeinen Formel $R_3Si-E-GeR'_3$ beschrieben. Auch in den von HITZE [84] untersuchten metathetischen Reaktionen zwischen H_2SiCl_2 und $(H_3Si)_2E$ ($E = S, Se$) tritt nur eine partielle Spaltung der SiESi-Gruppe auf.



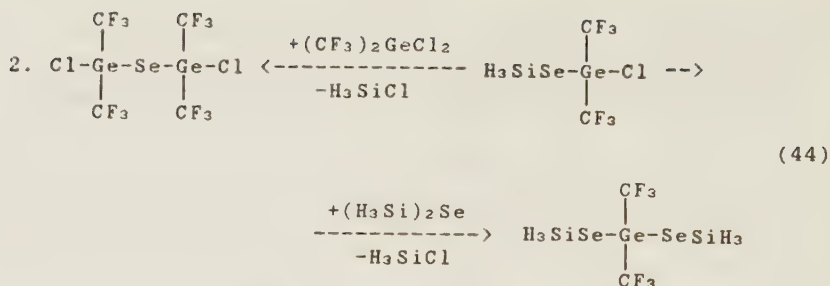
Die Substitutionsprodukte konnten eindeutig identifiziert und die schwefelhaltigen Komponenten in reiner Form isoliert werden.

Die oben erwähnte Beobachtung gab Anlaß zur Untersuchung der Reaktionen des Disilaselenans mit den Chlorgermanen der Reihe $(\text{CF}_3)_n\text{GeCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$). Die Reaktionen wurden unter dem Gesichtspunkt durchgeführt, teilsubstituierte Produkte des Typs $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_{4-n}$ nachzuweisen und gegebenenfalls zu isolieren. Um störende Nebenreaktionen weitestgehend auszuschließen, wurden die Umsetzungen mit einem Überschuß an $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ durchgeführt. Außerdem sollten tiefe Temperaturen einen langsamen und kontrollierten Austausch gewährleisten.

Der Überschuß des Disilaselenans bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des gewünschten Produkts. Dies wird am Beispiel der Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ deutlich.



Im zweiten, die Produktbildung dirigierenden Schritt wird bei einem Überschuß an $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ bevorzugt das zweite Chlor-Atom am Germanium durch eine H_3SiSe -Gruppe substituiert, während bei einem $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ -Überschuß die SiSe -Bindung in (m) ein zweites Mal unter Bildung einer GeSeGe -Einheit gespalten wird.



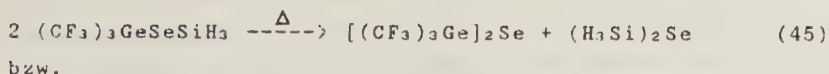
Die Reaktionen wurden zumeist in NMR-Rohren ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Die Proben wurden, nachdem sie bei noch tiefer Temperatur kurz durchmischt wurden, in ein auf -100°C gekühltes Methanol-Bad gestellt, das sich langsam (ca. 2 Tage) auf 20°C erwärmte.

Die Reaktion von $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$ mit $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ kann mit einem 1 : 1 molaren Ansatz durchgeführt werden, ohne daß erhebliche Mengen des bei dieser Umsetzung nicht erwünschten Digermaselenans (XII) entstehen. Dies erleichtert die Isolierung von (VII), da selbiges in Gegenwart größerer $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ -Restmengen nur schwer abzutrennen ist.

Die Darstellung des $(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_2$ bedingt jedoch einen Überschuß an $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$. Trotzdem ist die Bildung von Nebenprodukten, die nicht näher identifiziert werden konnten, nicht auszuschließen.

Durch mehrmalige fraktionierende Kondensation kann ein nahezu sauberes Produkt (Reinheit $> 98\%$, aus ^1H -, ^{19}F -Daten) erhalten werden. Beide Verbindungen sind gegenüber thermischer Belastung erstaunlich stabil. In Thermolyseversuchen bei 100°C konnte zwar eine im Sinne einer Kondensationsreaktion stattfindende $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ -Abspaltung nachgewiesen werden,



jedoch blieb der größte Teil davon unberührt.

$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_3$ (IX) kann nur in situ nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft auch bei einem großen Überschuß an $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ unter Bildung mehrerer nicht identifizierter Nebenprodukte. Eine Isolierung durch fraktionierende Kondensation gelingt nicht.

Der spektroskopische Nachweis von (IX) wird anhand der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren erbracht. Durch die Fernkopplung $^5\text{J}(\text{H-F})$ sind die Signale der H_3Si -Gruppen zu Quadrupletts und die der CF_3 -Gruppen zu Dezetts aufgespalten. Diese Kombination der Signalmultiplizitäten kann nur durch einen solchen Molekülaufbau erreicht werden. Die Kopplung von ca. 1 Hz ist gut im ^1H -NMR zu beobachten, während im ^{19}F -NMR Kopplungen dieser Größenordnung nur noch unter optimalen Meßbedingungen aufzulösen sind.

4.6. 1-Trifluormethylgermatran, $\text{CF}_3\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

Metallatrane sind cyclische Ester bzw. Alkoxide des Triethanolamins (Tris(2-hydroxyethyl)amin) mit folgender Struktur

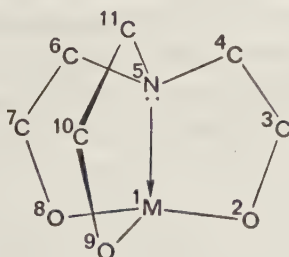


Abb. 6: Metallatran-Gerüst mit Nummerierung

wobei M ein n-bindiges Atom mit anorganischen oder organischen Resten ist (wenn $n > 3$). In den letzten fünfundzwanzig Jahren wurden zahlreiche Metallatrane mit Elementen der Haupt- und Nebengruppen synthetisiert [93, 94].

Das große Interesse an dieser Verbindungsklasse wird sowohl durch ihre ungewöhnlichen strukturellen Merkmale als auch durch die biologische Aktivität einiger Komponenten, besonders der Silatrane, erweckt. Einige von ihnen haben Einzug in die medizinische und landwirtschaftliche Forschung gehalten.

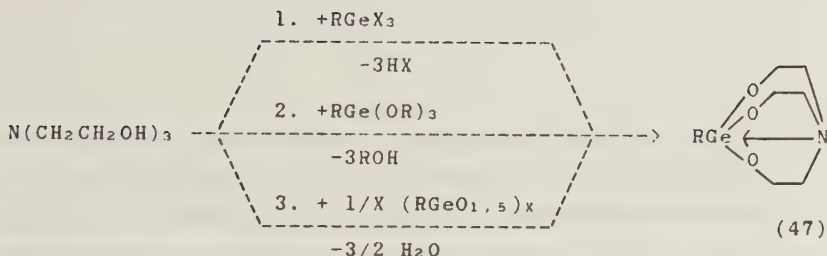
Charakteristisches Merkmal aller Atrane ist die transannulare Wechselwirkung des Stickstoffs zum Metallzentrum, die die Metallatrane strukturell zu einem Bindeglied zwischen Bicyclus und Propellan werden lassen.

Bei vierbindigen Metallzentren, wie Germanium, führt dies zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf fünf. Diese für Germanium ungewöhnliche Koordination wird nur in wenigen Molekülen gebildet, so z.B. im $\text{Me}_3\text{N-GeCl}_4$ -Addukt [95], im $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}_2^-$ -Anion [96] oder im $[(\text{CF}_3)_3(\text{NH}_3)\text{Ge}]_2\text{O}$ [17].

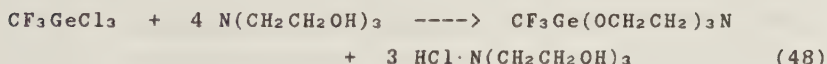
Der Ge-M-Abstand in Germatranen variiert zwischen 2,2 Å und 2,3 Å. Dieser Wert ist um 0,3 - 0,4 Å höher als die Summe der kovalenten Radien beider Atome, aber erheblich niedriger als die Summe der Van der Waals-Radien von 3,8 Å.

Eine Reihe diverser Germatrane sind aus der Literatur bekannt, unter ihnen solche mit anorganischen Liganden, wie H, Cl, Br, J, OH, am Germaniumatom, während Germatrane mit fluororganischen Resten nicht beschrieben werden.

Zur Darstellung der Germatrane werden in der Regel Trihalogengermane, Trialkoxygermane oder Germasesquioxane mit Triethanolamin umgesetzt [94].



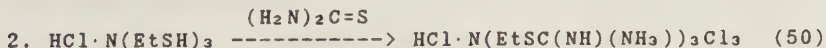
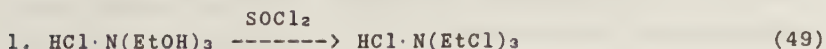
1-Trifluormethylgermatran (XXI) wurde in einer der 1. Methode entsprechenden Reaktion aus CF_3GeCl_3 und Triethanolamin dargestellt.



Das Feststoffgemisch aus Germatran und Amin-Salzsäure-Addukt wurde durch Extraktion mit Aceton, in dem nur (XXI) relativ gut löslich ist, getrennt.

In gleicher Weise wurde versucht, ein entsprechendes 2,8,9-Trithio-1-trifluormethylgermatran zu synthetisieren.

Hierzu wurde zunächst Trithioethanolamin, N(EtSH)_3 , in einer dreistufigen Synthese dargestellt [97 - 99]:



Die anschließenden Umsetzungen mit CF_3GeCl_3 in Benzol oder in Chloroform führten jedoch zu Produkten bislang unbekannter Zusammensetzung. Hinweise auf ein Trithiogermatran wurden nicht gefunden.

5. SPEKTROSKOPIE

5.1 IR-Spektren

Eine quantitative Auswertung der IR-Spektren im Sinne von Normalkoordinatenanalysen wird im Rahmen dieser präparativ ausgerichteten Arbeit nicht durchgeführt. Außerdem beschränkt sich die Diskussion auf wenige, die Spektren charakterisierenden Schwingungen.

5.1.1 CF_3 -Valenz und -Deformationsschwingungen

Die Grundlage für die Diskussion der CF_3 -Schwingungen bilden die von EUJEN und BURGER [100 - 102] durchgeführten quantitativen Untersuchungen an Trifluormethylhalogengermanen, $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$).

Die Spektren der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Verbindungen werden dominiert von den symmetrischen und asymmetrischen C-F-Valenzschwingungen, die im Bereich zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} auftreten. Als weitere charakteristische Schwingung wird die asymmetrische CF_3 -Deformation angeführt. Bei den Halogengermanen werden diese in den in Tab. 5 angegebenen Bereichen gefunden.

	$\nu_s/\nu_{as}(\text{CF}_3)$ [cm^{-1}]	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$ [cm^{-1}]
CF_3GeX_3	1127 - 1180	726 - 738
$(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$	1150 - 1182	724 - 737
$(\text{CF}_3)_3\text{GeX}$	1164 - 1198	725 - 736

Tab. 5: Schwingungsfrequenzen der CF_3 -Gruppen
in $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$.

Der Übergang von den Chlor- zu den Jodgermanen ist mit einer stetigen Abnahme der Schwingungsfrequenzen verbunden, während Fluorgermane Abweichungen von der monotonen Reihenfolge, besonders bei $\nu_{as}(CF_3)$, infolge intermolekularer Wechselwirkungen oder Schwingungskopplungen zeigen. Die Separation von $\nu_{as}(CF_3)$ und $\nu_s(CF_3)$ ist in den als Gas gemessenen Spektren der Halogengermane gut zu beobachten.

Bei den neu dargestellten Germanium-Chalkogenverbindungen, die zumeist, bedingt durch physikalische Gegebenheiten, als Flüssigkeitsfilm oder Preßling vermessen wurden, ist dieser Bereich oft durch eine starke und breite Bande charakterisiert, die keine genauere Auflösung mehr erkennen läßt. Dieser Bereich ist daher für die Interpretation von geringer Aussagekraft.

In diesem Zusammenhang ist jedoch der Unterschied in den Spektren von (XVIII) und (XIX) bzw. (XX) erwähnenswert. Allen gemeinsam ist die $CF_3Ge(E)_3$ -Einheit. Im Falle von (XVIII) kommt es zu einer starken Separation der beiden CF_3 -Valenzschwingungen (1125 bzw. 1200 cm^{-1}), während die Adamantane die oben erwähnte, nicht aufgelöste Bandenkontur zeigen. Das Trifluormethylgermatran (XXI) zeigt eine ähnliche Separation wie (XVIII) (1104 bzw. 1195 cm^{-1}).

Die asymmetrische Deformationsschwingung wird in einem sehr engen Bereich von 724 bis 740 cm^{-1} gefunden, wobei lediglich die Fluorgermane $(CF_3)_nGeF_{4-n}$ im unteren Bereich bei 725 cm^{-1} absorbieren. Sie wird als mittelstarke ($(CF_3)_3Ge-$) bis schwache ($CF_3Ge\equiv$) Bande in Form einer spitzen Nadel beobachtet. Im Spektrum des 1-Trifluormethylgermatran (XXI) tritt sie nicht mehr auf. Trotz ihrer relativen Lagekonstanz ist sie dennoch von analytischem Nutzen bei der Reinheitskontrolle einer (Ausgangs-) Verbindung, wobei sich

Verunreinigungen oft in Gestalt einer leichten Schulter oder einer sehr nahe benachbarten scharfen Bande zu erkennen geben.

Außer den genannten CF_3 -Grundschiwingungen werden für die $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen folgende wenig charakteristische und zu meist intensitätsschwache Banden beobachtet:

Bereich um 525 cm^{-1} ; $\delta_s(\text{CF}_3)$: Grundschiwingung, schwach
 1260 cm^{-1} ; $(\delta_s + \delta_{as})(\text{CF}_3)$: Oberton, mittel
bis schwach
 $2200 - 2400\text{ cm}^{-1}$; $2 \times \nu_s(\text{CF}_3)$: $2 \times \nu_{as}(\text{CF}_3)$ oder
 $(\nu_s + \nu_{as})(\text{CF}_3)$: Obertöne, schwach, breit.

In den Spektren von (I) bis (VI) treten zusätzlich noch die Valenz- und Deformationsschiwingungen der ECF_3 -Gruppen auf. Die CF_3 -Valenzschiwingungen finden sich im Bereich zwischen 1060 und 1170 cm^{-1} , wo sie mit denen der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen überlagern.

Die CF_3 -Deformationsschiwingungen der ECF_3 -Gruppen sind sehr lagekonstant bei 758 cm^{-1} ($\text{E} = \text{S}$) und $742 - 744\text{ cm}^{-1}$ ($\text{E} = \text{Se}$) und sind intensiver als die der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen.

5.1.2 Germanium-Chalkogen-Schiwingungen

Neben den beschriebenen Schwiwingungen der CF_3 -Gruppen bilden die Germanium-Chalkogen-Valenzschiwingungen den zweiten wesentlichen Bestandteil der Spektren aller dargestellten Verbindungen. Die Verschiedenartigkeit der Chalkogene und die strukturelle Vielfalt der Substanzen erfordern jedoch eine differenzierte Betrachtung.

Allgemein gilt jedoch, daß durch den induktiven Effekt der elektronegativen CF_3 -Gruppen im Vergleich mit CH_3 -substituierten Verbindungen eine Verschiebung der Ge-E-Schwingungsfrequenzen zu höheren Wellenzahlen zu beobachten ist.

5.1.2.1 Ge-O-Valenzschwingungen

Die intensitätsstarken Banden in den Germoxanen (XIV) und (XVIII) bei 924 und 844 cm^{-1} bzw. 961 und 864 cm^{-1} sind den symmetrischen und asymmetrischen Ge-O-Ge-Valenzschwingungen zuzuordnen. Für (X) wird eine Bande bei 946 cm^{-1} beobachtet. Im polymeren $[(\text{CF}_3)_2\text{GeO}]_x$ liegt dieser Bereich zwischen 740 und 875 cm^{-1} [103].

Für (XXI) kann keine Zuordnung getroffen werden, da es im betreffenden Bereich zu Überlagerungen mit den Schwingungen des Metallatran-Gerüsts kommt.

5.1.2.2 Ge-S-Valenzschwingungen

In den Germathianen kann eine klare Zuordnung der GeSGe-Valenzschwingungen erfolgen, da im betroffenen Bereich keinerlei Überlagerungen mit anderen Schwingungsformen eintritt.

	$\nu_{as}(\text{GeSGe})$	$\nu_s(\text{GeSGe})$
(XI)	454	411
(XV)	445	412
(XIX)	432	378
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{S}$	402	361

Tab. 6: Ge-S-Valenzschwingungen in Germathianen

Der induktive Effekt der CF_3 -Gruppe auf die GeS-Valenzschwingung wird besonders deutlich im Vergleich der entsprechenden Werte von (XI) und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{S}$, die um ca. 50 cm^{-1} differieren [104].

Im Bereich oberhalb 400 cm^{-1} werden bei (I) bis (III) je zwei schwache bis mittelstarke Banden bei ca. 470 cm^{-1} und ca. $445 - 450\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die der Ge- SCF_3 -Valenz zugeordnet werden.

Die Ge-Se- und Ge-Te-Valenzschwingungen liegen im CsJ-Bereich ($< 400\text{ cm}^{-1}$). Eine genaue Zuordnung der Banden wird durch teilweise Überlagerungen mit anderen Schwingungen, wie z.B. $\nu(\text{GeC}_n)$ erschwert.

5.2 Massenspektren

Aus den Massenspektren der Trifluormethylgermanium-Chalkogenverbindungen ergeben sich wertvolle Hinweise auf die Zusammensetzung und die Struktur einer Substanz.

5.2.1 Isotopie

Aufgrund der Isotopie des Germaniums zeigen alle germaniumhaltigen Fragmente ein für sie typisches Isotopenmuster [105].

Isotop	^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
abs. Häufigkeit (%)	20,5	27,4	7,8	36,5	7,8
rel. Häufigkeit	56,2	75,1	21,2	100,0	21,2

Tab. 7: Isotopie beim Germanium.

Bei Anwesenheit mehrerer Germanium-Atome in einem Fragment werden entsprechend komplexere Isotopengatter beobachtet.

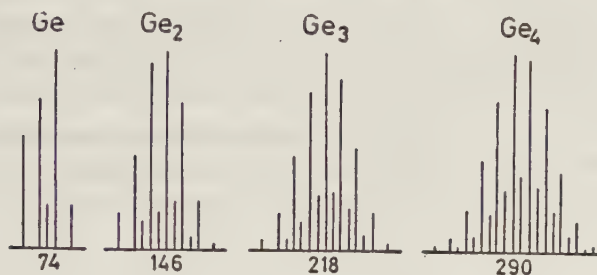


Abb. 7: Isotopengatter für Ge₁ bis Ge₄

Im Extremfall wird, besonders in Verbindungen mit weiteren isotonenreichen Elementen wie Selen, eine Aufspaltung eines Fragments in bis zu 32 Isotopenkombinationen errechnet, wie das Beispiel des (CF₃Ge)₄Se₈-Molekülpeaks zeigt.

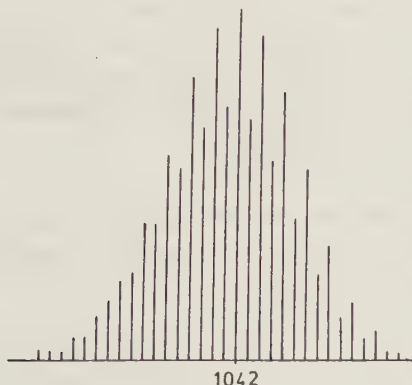


Abb. 8: Isotopengatter für (CF₃Ge)₄Se₈

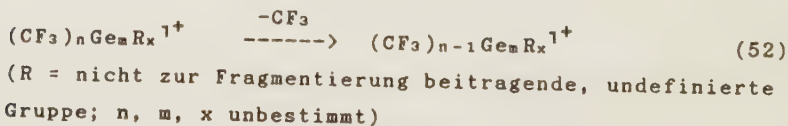
Ein Vergleich von berechneten und gemessenen Isotopenmustern läßt, zumindest bei intensitätsstarken Signalen, bereits Aussagen über eine genaue Verteilung der isotonenreichen Elemente im Fragmentation zu. Aufgrund der breiten Streuung der Signale kommt es jedoch häufig zu Überlagerungen, die keine genauen Zuordnungen mehr gestatten.

Zu beachten ist außerdem, daß sich häufig eine Differenz zwischen den aus den Isotopenverteilungen berechneten Massen und den durch Addition der Atomgewichte berechneten Molekulargewichten ergibt.

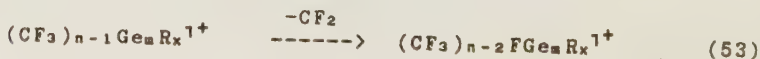
5.2.2 Fragmentierung

Gemeinsames Merkmal aller Trifluormethylgermanium-Verbindungen ist ein charakteristisches Abbaumuster der $(CF_3)_nGe_mR_x$ -Gruppen, dessen Intensität jedoch durch strukturelle Einflüsse erheblichen Schwankungen unterliegt.

Die Fragmentierung erfolgt zunächst in der Regel unter Eliminierung einer CF_3 -Gruppe.



Ist $n > 1$, kann nun ein sukzessiver Abbau der weiteren CF_3 -Gruppen, jedoch unter CF_2 -Eliminierung und Ge-F-Bindungs-bildung erfolgen.



Dieser Abbau kann (n-1) mal erfolgen.

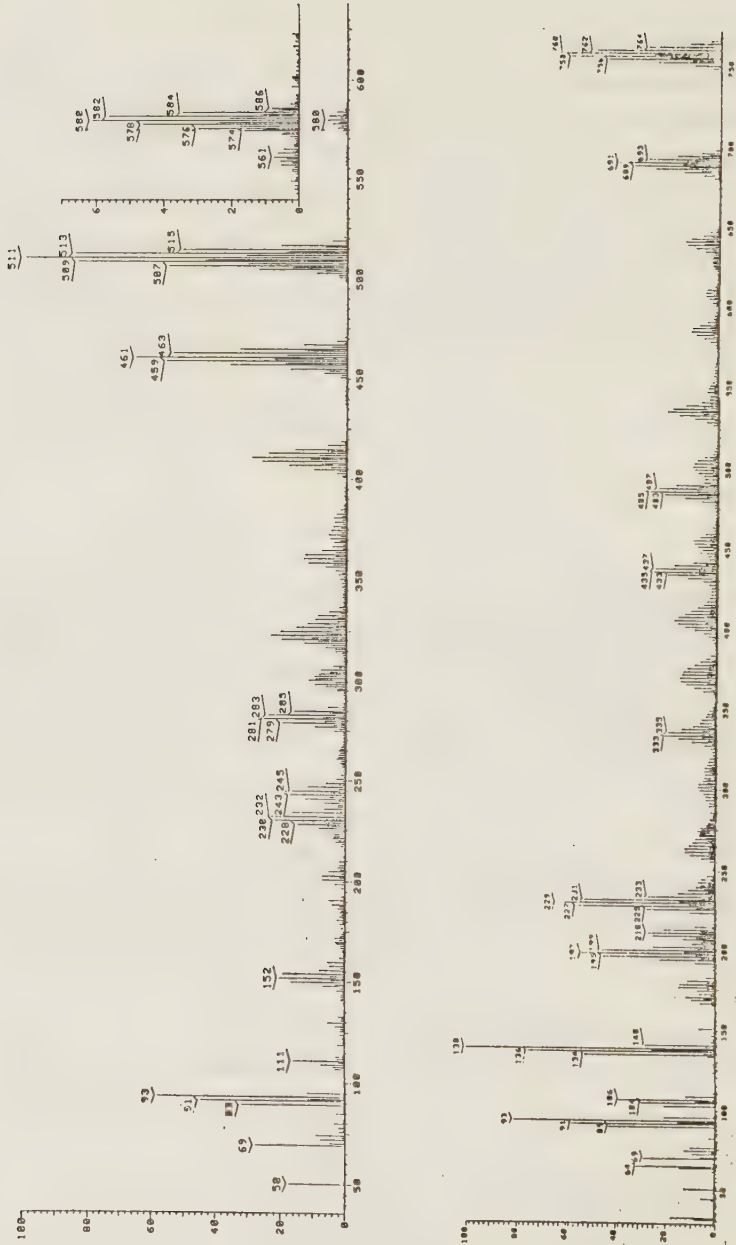
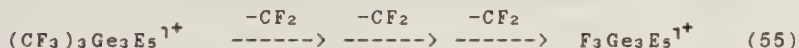


Abb. 9: a) Massenspektrum des $[(CF_3)_2GeSe]_2$
b) Massenspektrum des $(CF_3Ge)_4Se$

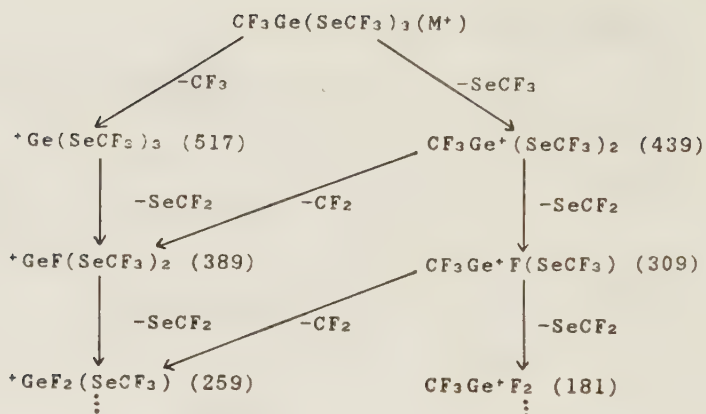
Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen polymerer und oligomerer Struktur in den Spektren der Germasesquichalkogenane (XVIII) bis (XX). Während für (XVIII) nur Fragente kleiner Masse zu beobachten sind, die keinerlei Rückschluß auf die Struktur zulassen, weisen demgegenüber die Spektren der Adamantane (XIX) (Abb. 9b) und (XX) intensitätsstarke M^+ -Peaks auf, die die Stabilität dieser Struktur belegen. Die weitere Fragmentierung ist für beide Verbindungen nahezu deckungsgleich. Die CF_2 -Eliminierungen erfolgen aber nicht aus der Adamantanstruktur heraus, sondern vorzugsweise aus einem um GeE verminderten Fragment.



Im Gegensatz zu (XIX) und (XX) ist im Germatran (XXI) nur ein M^+ -Peak geringer Intensität (5 %) zu beobachten.

Die leichte Abspaltung der exocyclischen CF_3 -Gruppe kann mit einer Ge-C-Bindungsschwächung erklärt werden, die durch die koordinative Aufweitung am Germanium infolge der intramolekularen Ge-N-Wechselwirkung hervorgerufen wird.

Die Spektren der Verbindungen (I) bis (VI) sind durch konkurrierende CF_3 - und ECF_3 -Eliminierungen gekennzeichnet. Ein anschauliches Beispiel liefert das Zerfallsmuster von (VI).



Schema 2: Fragmentierungen beim $\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SeCF}_3)_3$.

Im unteren Bereich der Massenspektren (bis $m/z \approx 150$) werden im allgemeinen die Fragmente CF_2^+ , CF_3^+ , C_2F_5^+ , Ge^+ , GeF^+ , GeE^+ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) und GeS_2^+ unterschiedlicher Intensität beobachtet, von denen CF_3^+ und GeF^+ häufig als Base-Peak auftreten.

5.3 NMR-Spektren

Die dargestellten Verbindungen wurden durch ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Von den anderen, NMR-aktiven Kernen wurden lediglich solche mit einem Spin $1/2$ berücksichtigt.

	Natürl. Häufig- keit [%]	Magnet. Moment $\mu/\mu\text{N}$	Magneto- gyr. Ver- hältnis γ [$10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Relat. Empfind- lichkeit	Meßfre- quenz ν , bzgl. $^1\text{H} \rightleftharpoons$ 250 MHz
^1H	99,985	4,8371	26,7510	1,0	250,0
^{13}C	1,108	1,2162	6,7263	$1,76 \cdot 10^{-4}$	62,86
^{19}F	100,0	4,5506	25,1665	0,8328	235,23
^{29}Si	4,70	-0,9609	-5,3141	$3,69 \cdot 10^{-4}$	49,67
^{77}Se	7,58	0,9223	5,101	$5,26 \cdot 10^{-4}$	47,73

Tab. 8: Kernparameter einiger Spin $1/2$ -Nuklide [106].

Die Anwendung der Puls-Fourier-Technik gestattet einen nahezu routinemäßigen Meßbetrieb an Kernen mit geringer Empfindlichkeit. Auf Messungen an Quadrupolkernen (Spin $> 1/2$) wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

5.3.1 ^{19}F -NMR-Spektren

$(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen treten im ^{19}F -NMR-Spektrum als Singulett auf, das von zwei Satellitensignalen mit einer Intensität von je ca. 0,5 % umgeben ist. Die Satelliten werden durch Kopplung $^1\text{J}(\text{F}-^{13}\text{C})$ mit dem benachbarten Kohlenstoffatom hervorgerufen. Ist $n = 2$ oder 3, so werden diese Satellitensignale weiter zu Quadrupletts ($n = 2$) oder Septetts

($n = 3$) aufgespalten, die auf Fernkopplungen $^4J(F-F)$ beruhen und deren Kopplungskonstante 3,2 bis 4,7 Hz beträgt. Im Folgenden bleiben diese Kopplungen jedoch unberücksichtigt, während die Kopplungskonstanten $^1J(F-^{13}C)$ aus den ^{13}C -NMR-Messungen bestimmt und dort diskutiert werden.

In der ^{19}F -Kernresonanz werden die chemischen Verschiebungen der $(CF_3)_nGe$ -Gruppen im Bereich zwischen -46,4 ppm [$(CF_3)_3GeGe(CF_3)_3$] und -68,2 ppm (CF_3GeJ_3) beobachtet [107].

Der Gang der chemischen Verschiebung in den Trifluormethylgermanen wird am Beispiel der Halogengermane $(CF_3)_nGeX_{4-n}$ deutlich.

	F	Cl	Br	J
CF_3GeX_3	-54,8	-62,6	-64,2	-68,2
$(CF_3)_2GeX_2$	-56,0	-58,6	-58,9	-59,7
$(CF_3)_3GeX$	-54,1	-54,1	-53,9	-53,7

Tab. 9: $\delta(^{19}F)$ [ppm] in $(CF_3)_nGeX_{4-n}$
(X = Halogen, $n = 1 - 3$)

Hieraus lassen sich drei allgemeine Tendenzen erkennen:

1. Mit steigendem CF_3 -Substitutionsgrad nimmt der Einfluß der an die $(CF_3)_n$ -Gruppen gebundenen Liganden auf die chemische Verschiebung ab.
2. Bei $n = 1$ und 2: Hochfeldverschiebung beim Übergang vom leichten (elektronegativen) zum schweren (weniger elektronegativen) Ligand.
Bei $n = 3$: Geringe Tieffeldverschiebung (bei gleichem Übergang).
3. Bei X = const.: Tieffeldverschiebung mit steigendem CF_3 -Substitutionsgrad.

(Bei den Fluorgermanen treten aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen z.T. geringe Abweichungen auf.)

Ähnliche Korrelationen sollten für die chemischen Verschiebungen der Germachalkogenane $[(CF_3)_3Ge]_2E$, $[(CF_3)_2GeE]_n$ und $(CF_3GeE_{1,5})_m$ erwartet werden.

	E = O	E = S	E = Se
$(CF_3GeE_{1,5})_m$	-58,2	-59,6	-60,5
$[(CF_3)_2GeE]_n$	-57,6	-55,9	-54,8
$[(CF_3)_3Ge]_2E$	-54,7	-51,1	-50,6

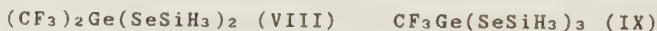
Tab. 10: $\delta(^{19}F)$ [ppm] der Germachalkogenane

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist nur Punkt 3 bei allen Verbindungen erfüllt. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß die Germachalkogenane aufgrund ihres Lösungsverhaltens z.T. in unterschiedlichen Lösungsmitteln vermessen werden mußten (siehe präp. Teil), so daß Lösungsmittelleffekte nicht auszuschließen sind. Die Signale der Germachalkogenane erscheinen als Singulets, aus denen folglich keine weiteren Rückschlüsse auf die Umgebung der $(CF_3)_nGe$ -Gruppen oder auf die Struktur der Molekel gezogen werden können.

Im Gegensatz hierzu ist aus der Multiplizität der ^{19}F -NMR-Signale der Silaselenogermane (VIII) und (IX) und der Trifluormethylchalkogenogermane ((I) - (VI)) die genaue Zahl der an die $(CF_3)_nGe$ -Gruppen gebundenen H_3SiSe - bzw. CF_3E -Reste zu ermitteln.

Bei (VIII) und (IX) werden die Fluor-Resonanzen aufgrund der "long-range"-Kopplung $^5J(F-H)$ zu Septetts (VIII) bzw. Dezetts (IX) aufgespalten. Die Größe der Kopplung beträgt

ca. 1 Hz und ist noch gut im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen, während im ^{19}F -NMR-Spektrum nur unter optimalen Meßbedingungen eine Auflösung zu erreichen ist. Der NMR-spektroskopische Beweis für (VIII) und (IX) ist aber nur über die Multiplizität der Fluorresonanzen zu erbringen,



da im ^1H -NMR-Spektrum auch bei anderen Molekülen (n - p) gleiche Multiplizitäten (Septett (n) bzw. Quadruplett (o, p)) zu erwarten wären.



Bei (VII) ist die Kopplung $^5J(\text{F}-\text{H})$ sowohl im ^{19}F - als auch im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr zu beobachten.

Der Gang der ^{19}F -chemischen Verschiebung in den Silaseleno-Germanen folgt dem in Punkt 3 genannten Trend.

	n = 3	n = 2	n = 1
-----	-----	-----	-----
$(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_{4-n}$	-51,6	-55,0	-58,8

Tab. 11: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] in $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_{4-n}$

In den Trifluormethylchalkogeno-Germanen ((I) - (VI)) kann die Zahl der ECF_3 -Gruppen im Molekül ebenfalls über die Multiplizität der $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Signale eindeutig ermittelt werden. So spaltet eine ECF_3 -Gruppe das Signal zu einem Quadruplett, zwei ECF_3 -Gruppen zu einem Septett und drei ECF_3 -Gruppen zu einem Dezett auf. Die Fernkopplung $^5J(\text{F}-\text{F})$ beträgt in der Regel 3,0 bis 3,5 Hz und ist somit wesent-

lich leichter aufzulösen als $^5\text{J}(\text{F}-\text{H})$ in den Silaseleno-
Germanen.

	E = S		E = Se	
	(CF ₃)	(SCF ₃)	(CF ₃)	(SeCF ₃)
(CF ₃) ₃ GeECF ₃	-50,0 (q)	-23,6 (dec)	-49,8 (q)	-17,4 (dec)
(CF ₃) ₂ GeJ(ECF ₃) ¹⁾	-55,9 (q)	-26,0 (sept)	-55,4 (q)	-20,0 (sept)
(CF ₃) ₂ Ge(ECF ₃) ₂	-52,8 (sept)	-25,2 (sept)	-52,1 (sept)	-19,2 (sept)
CF ₃ GeJ ₂ (ECF ₃) ¹⁾	-62,7 (q)	-27,9 (q)	-63,2 (q)	-22,8 (q)
CF ₃ GeJ(ECF ₃) ₂ ¹⁾	-58,2 (sept)	-26,6 (q)	-58,4 (sept)	-21,7 (q)
CF ₃ Ge(ECF ₃) ₃	-54,4 (dec)	-25,5 (q)	-54,7 (dec)	-20,8 (q)

¹⁾nicht isoliert

Tab. 12: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] und Multiplizitäten für

(CF₃)_nGeJ_m(ECF₃)_l (n = 1, 2, 3; m = 0, 1, 2;

l = 1, 2, 3; n + m + l = 4)

Die partiellsubstituierten, jodhaltigen Produkte werden auf diese Weise eindeutig nachgewiesen.

Zu beachten ist der Gang der ^{19}F -chemischen Verschiebung der ECF₃-Gruppen innerhalb der Reihen (CF₃)_nGe(ECF₃)_{4-n} (E = S, Se). Sie nimmt mit steigendem n ab, während in den analogen Verbindungsklassen H_nGe(ECF₃)_{4-n} (n = 2, 3) und H_nSi(ECF₃)_{4-n} (n = 1 - 3) eine reziproke Abhängigkeit gefunden wird [48, 47]. Der im Gegensatz zu den H_nGe- oder H_nSi-Gruppen stark elektronegative Charakter der (CF₃)_nGe-Gruppen bewirkt hier eine zunehmende Tieffeldverschiebung (Entschirmung) der CF₃-Signale mit steigendem n.

Der Vergleich der Verschiebungen der ECF₃-Gruppen verdeutlicht zudem die entschirmende Wirkung der (CF₃)_nGe-Gruppen.

	E = S		E = Se	
	R = H	R = CF ₃	R = H	R = CF ₃
R ₃ GeECF ₃	-33,0	-23,6	-25,5	-17,4
R ₂ Ge(ECF ₃) ₂	-28,0	-25,2	-24,3	-19,3

Tab. 13: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] der ECF₃-Gruppen in R_nGe(ECF₃)_{4-n}
(R = H [48], CF₃; n = 2, 3).

Der Einfluß der ECF₃-Gruppen auf die Verschiebung des (CF₃)_nGe-Signals ist eher mit dem der Trifluoracetat-Gruppen in (CF₃)_nGe(OC(O)CF₃)_{4-n} [107] als mit dem der Halogene in (CF₃)_nGeX_{4-n} vergleichbar.

	R = SCF ₃	R = SeCF ₃	R = OC(O)CF ₃	R = Cl	R = Br
CF ₃ GeR ₃	-54,4	-54,7	-56,0	-62,6	-64,2
(CF ₃) ₂ GeR ₂	-52,8	-52,1	-54,8	-58,6	-58,9
(CF ₃) ₃ GeR	-50,0	-49,8	-52,8	-54,1	-53,9

Tab. 14: $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] der (CF₃)_nGe-Gruppen in (CF₃)_nGeR_{4-n}
(R = SCF₃, SeCF₃, OC(O)CF₃, Cl, Br; n = 1 - 3)

5.3.2 ¹³C-NMR-Spektren

Die Signale der (CF₃)_nGe-Gruppen sind aufgrund der Kopplung ¹J(¹³C-F) zu Quadrupletts aufgespalten. Ist n > 1, so werden die Linien durch weitere Kopplungen ³J(¹³C-F) mit den Fluoratomen der benachbarten CF₃-Gruppen zu Quadrupletts von Quadrupletts (n = 2), Quadrupletts von Septetts (n = 3) oder Quadrupletts von Dezetts (n = 4, Ge(CF₃)₄) aufgespal-

ten. Kopplungen zu anderen Kernen werden außer bei den Fluorgermanen $(\text{CF}_3)_n\text{GeF}_{4-n}$ ($^2J(^{13}\text{C}-\text{F})$) in den untersuchten Verbindungen nicht beobachtet.

Für die Bereiche der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten wurden folgende Werte ermittelt:

δ [ppm]: 104,1 bis 129,2
 $^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]: 326,2 bis 347,1
 $^3J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]: ca. 4 bis 6

Aus der Literatur waren bislang nur die Daten der Substanzreihe $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$ ($n = 1 - 4$) bekannt [25]. Als Vergleichsgrundlage wurde daher zunächst die gesamte Verbindungsklasse $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$, $\text{X} = \text{Halogen}$) dargestellt und vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 aufgelistet.

Bei den Fluorgermanen $(\text{CF}_3)_n\text{GeF}_{4-n}$ treten zusätzliche Kopplungen auf (siehe Abb. 10), so daß eine getrennte Auflistung in Verbindung mit den ^{19}F -NMR-Daten sinnvoll erscheint (Tab. 16).

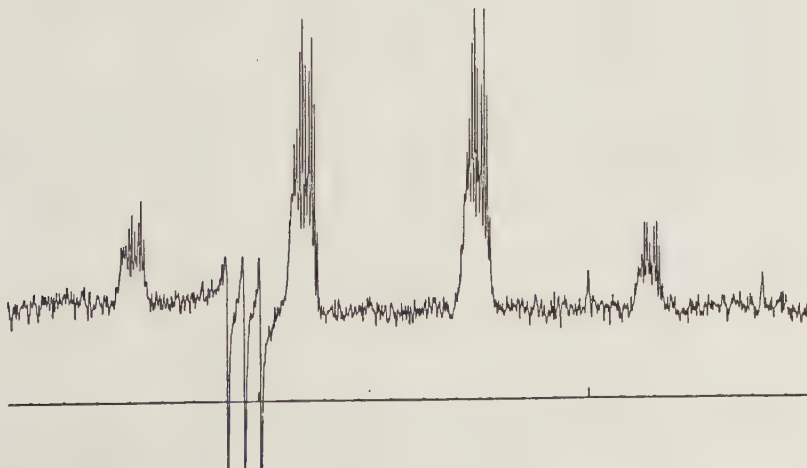


Abb. 10: ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$

	X	δ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	$^3J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]
CF_3GeX_3	Cl	125,2	334,6	-
	Br	120,0	340,9	-
	J	104,1	347,1	-
$(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$	Cl	125,8	334,6	5,9
	Br	123,7	337,1	5,9
	J	116,4	339,5	5,7
$(\text{CF}_3)_3\text{GeX}$	Cl	126,1	333,1	5,9
	Br	125,2	333,8	4,9
	J	122,6	335,7	4,8

Tab. 15: ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$

(X = Cl, Br, J; n = 1 - 3).

	CF_3GeF_3	$(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$	$(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$	$(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$
$\delta(^{19}\text{F})(\text{CF}_3)$ [ppm]	-54,8	-56,0	-54,1	-49,2
$\delta(^{19}\text{F})(\text{GeF})$ [ppm]	-166,1	-178,7	-218,8	-
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	123,6	124,0	125,9	126,8
$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	326,2	329,0	329,6	330,5
$^2J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	n.b.	n.b.	18,6	-
$^3J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	-	6,8	5,3	4,4
$^3J(\text{F}-\text{F})$ [Hz]	16,5	9,5	3,7	-
$^4J(\text{F}-\text{F})$ [Hz]	-	?	3,2	3,5

n.b. = nicht beobachtet

Tab. 16: ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CF}_3)_n\text{GeF}_{4-n}$

(n = 1 - 4)

Wurde bei der Diskussion der ^{19}F -NMR-Spektren nur die chemische Verschiebung berücksichtigt, so ist hier außerdem die

Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ in die Betrachtung einzubeziehen. Aus der Tabelle 15 können folgende Tendenzen für δ und J abgeleitet werden.

1. Steigender CF_3 -Substitutionsgrad schwächt den Einfluß der an die $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}$ -Gruppen gebundenen Liganden auf δ und J .
2. Bei $n = \text{const.}$: Hochfeldverschiebung und Zunahme von J beim Übergang vom leichten zum schweren Halogen.
3. Bei $X = \text{const.}$: Tieffeldverschiebung und Abnahme von J mit steigendem CF_3 -Substitutionsgrad.

Die entsprechenden Werte für die Germachalkogenane $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$, $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_n$ und $(\text{CF}_3\text{GeE}_{1,5})_m$ stimmen mit den in den Punkten 1 bis 3 beobachteten Tendenzen erstaunlich gut überein (Tab. 17).

	E	δ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]	$^3J(^{13}\text{C}-\text{F})$ [Hz]
	O	128,8	330,7	-
$(\text{CF}_3\text{GeE}_{1,5})_m$	S	125,1	338,7	-
	Se	1)	1)	-
	O	129,2	333,4	5,5
$[(\text{CF}_3)_2\text{GeE}]_n$	S	126,4	338,2	2)
	Se	124,7	339,9	4,7
	O	125,8	331,2	2)
$[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$	S	126,3	334,5	5,0
	Se	125,8	335,4	5,0
	Te	125,0	336,3	5,0

1) wegen schlechter Löslichkeit nicht beobachtet.

2) nicht aufgelöst.

Tab. 17: ^{13}C -NMR-Daten der Germachalkogenane.

Die geringe relative Empfindlichkeit der ^{13}C -Kerne erfordert oft sehr lange Meßzeiten. Durch Polarisations-Transfermethoden kann die Empfindlichkeit erheblich gesteigert werden.

Die Spektren der Verbindungsreihen $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_{4-n}$ und $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{ECF}_3)_{4-n}$ wurden deshalb z.T. unter Anwendung einer INEPT-Pulssequenz vermessen [108]. Hierbei wurden die Fluoratome als Polarisationsquelle benutzt. Abb. 11 zeigt das $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -INEPT-Spektrum des $(\text{CF}_3)_3\text{GeSeSiH}_3$ nach 84 scans. Zu beachten ist die Änderung der relativen Signalintensitäten gegenüber der Binomialverteilung.

binominal:	1	3	3	1
INEPT:	-11	-9	15	13

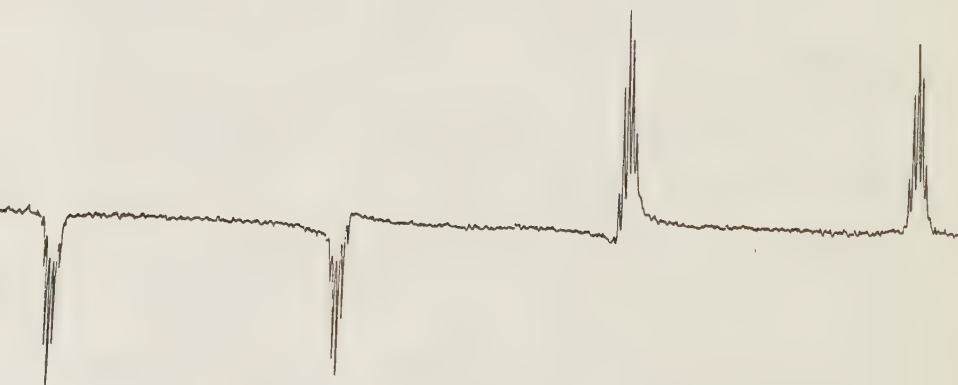


Abb. 11: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -INEPT-NMR-Spektrum von $(\text{CF}_3)_3\text{GeSeSiH}_3$

Tab. 18 enthält die ^{13}C -NMR-Daten der Trifluormethylchalkogeno-Germane (I) bis (VI) und einiger teilsubstituierter Produkte.

	$\delta(\text{CF}_3)$	$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$	$^3J(^{13}\text{C}-\text{F})$	$\delta(\text{ECF}_3)$	$^1J(^{13}\text{C}-\text{F})$
$(\text{CF}_3)_3\text{GeSCF}_3$	126,3	335,1	5,2	128,7	311,2
$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}(\text{SCF}_3)$	122,8	333,4	5,2	128,9	311,2
$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SCF}_3)_2$	126,6	337,4	5,3	128,4	311,4
$\text{CF}_3\text{GeJ}(\text{SCF}_3)_2$	121,7	342,6	-	129,6	311,9
$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SCF}_3)_3$	126,9	341,2	-	129,0	311,9
$(\text{CF}_3)_3\text{GeSeCF}_3$	126,1	335,2	5,2	120,3	334,7
$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}(\text{SeCF}_3)$	122,2	340,1	5,5	121,2	335,0
$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}(\text{SeCF}_3)_2$	126,0	339,6	5,5	120,6	334,9
$\text{CF}_3\text{Ge}(\text{SeCF}_3)_3$	123,8	344,5	-	120,9	335,2

Tab. 18: ^{13}C -NMR-Daten ($\delta[\text{ppm}]$, $J[\text{Hz}]$) der Trifluormethylchalkogeno-Germane

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{ECF}_3)_{4-n}$ sind weniger aussagekräftig als die ^{19}F -NMR-Spektren, da keine Fernkopplungen $^4J(^{13}\text{C}-\text{F})$ zu beobachten sind.

5.3.3 ^{77}Se -NMR-Spektren

Der Bereich der chemischen Verschiebung in der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie erstreckt sich über mehr als 2800 ppm [109]. Es ist daher zu erwarten, daß bereits kleinste Änderungen an einer gegebenen Struktur einen großen Einfluß auf die Lage des Resonanzsignals haben sollten. In Tab. 19 sind die chemischen Verschiebungen aller untersuchten Verbindungen

sowie die einiger Vergleichssubstanzen aufgeführt und nach Bindungsgruppen geordnet.

R ¹ -Se-R ²		$\delta(^{77}\text{Se})$ [ppm]	Lit.
(H ₃ Si) ₂ Se	H ₃ Si-Se-SiH ₃	-666	[110]
(VII)	(CF ₃) ₃ Ge-Se-SiH ₃	-530	-
1 (VIII)	(H ₃ SiSe)(CF ₃) ₂ Ge-Se-SiH ₃	-439	-
(IX)	(H ₃ SiSe) ₂ (CF ₃)Ge-Se-SiH ₃	-332	-
(H ₃ Ge) ₂ Se	H ₃ Ge-Se-GeH ₃	-612	[110]
(XII)	(CF ₃) ₃ Ge-Se-Ge(CF ₃) ₃	-415	-
2 (XVI, a)	(-Se)(CF ₃) ₂ Ge-Se-Ge(CF ₃) ₂ (Se-)	-218	-
(XVI, b)	(-Se)(CF ₃) ₂ Ge-Se-Ge(CF ₃) ₂ (Se-)	-37	-
(XX)	(-Se) ₂ (CF ₃)Ge-Se-Ge(CF ₃)(Se-) ₂	+113	-
Se(CF ₃) ₂	F ₃ C-Se-CF ₃	+694	[111]
CF ₃ SSeCF ₃	F ₃ CS-Se-CF ₃	+590	[112]
(CF ₃ Se) ₂	F ₃ CSe-Se-CF ₃	+528	[111]
(IV)	(CF ₃) ₃ Ge-Se-CF ₃	+231	-
3 (V)	(CF ₃ Se)(CF ₃) ₂ Ge-Se-CF ₃	+296	-
(VI)	(CF ₃ Se) ₂ (CF ₃)Ge-Se-CF ₃	+371	-

Tab. 19: $\delta(^{77}\text{Se})$ [ppm] in Selenverbindungen.

Der abschirmende Charakter der SiH₃-Gruppe und der entschirmende Effekt der CF₃-Gruppe finden auch in den untersuchten Verbindungen ihre Bestätigung, während die (-R)_{3-n}(CF₃)_nGe-Gruppen (R¹) (R = Se-, F₃CSe-, H₃SiSe-, n = 1 - 3) im ersten Fall (R² = SiH₃) entschirmend und im zweiten Fall (R² = CF₃) abschirmend wirken. Diese "Mittelstellung" wird auch aus dem Vergleich der Verschiebungen der Germaselenane (Gruppe 2) mit denen aus Gruppe 1 und 3

deutlich. Innerhalb der Gruppen 1 bis 3 ist der Einfluß von R^1 auf die chemische Verschiebung mit steigendem n stetig und führt zu einer erhöhten Abschirmung des Selen-Kerns.

Bemerkenswert ist der große Bereich der chemischen Verschiebung von über 525 ppm in den Germachalkogenanen (Gruppe 2), der nicht nur durch substitutive Effekte der Gruppen R^1 und R^2 zu erklären ist. Sicherlich sind in dieser Verbindungsklasse sterische Effekte, die sich im Bindungswinkel Ge-Se-Ge niederschlagen, zu berücksichtigen. Unterstützt wird dies durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen von (XVI, a) und (XVI, b), wobei allein die Variation der Ringgröße zu einer Differenz von 181 ppm führt. Diese Beobachtung schließt auch die zur Adamantanstruktur alternative "Doppeldecker"-Struktur (Kapitel 4.4.1) in (XX) aus, da diese Struktur nichtäquivalente Selen-Atome mit verschiedenen Bindungswinkeln bedingt und somit zwei Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum erwarten ließe.

Das Signal von (XX) ist durch Kopplung mit den benachbarten CF_3Ge -Gruppen zu einem Septett aufgespalten ($^3J(^{77}\text{Se}-\text{F}) = 5,4 \text{ Hz}$). Bei (XII) und (XVI, a, b) werden keine Kopplungen beobachtet.

Von den Verbindungen (IV) bis (VI) zeigt nur (IV) die erwartete Quadruplettaufspaltung ($^2J(^{77}\text{Se}-\text{F}) = 18,3 \text{ Hz}$). (V) und (VI) ergeben breite, nicht aufzulösende Signale. Die Signale der Silaseleno-Germane (VII) bis (IX) sind durch $^2J(^{77}\text{Se}-\text{H})$ zu Quadrupletts aufgespalten. Die Größe der Kopplung liegt mit ca. 18 Hz im erwarteten Bereich [84].

6. PRÄPARATIVER TEIL

6.1. Allgemeines

Die Handhabung hydrolyse- oder luftempfindlicher Substanzen mit hinreichendem Dampfdruck erfolgte üblicherweise in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Hähnen. Substanzen mit geringem Dampfdruck bzw. Feststoffe wurden in einem mit Argon begasten Glove-Bag präpariert. Die Durchführung der Arbeiten erfolgte mit den hierfür bekannten Techniken [113]. Glasgeräte wurden, soweit erforderlich, vor der Benutzung im Vakuum ausgeheizt.

Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden [114] absolutiert, anschließend destilliert und über Molsieb geeigneter Korngröße aufbewahrt.

Als Schutzgas wurde getrocknetes Argon (4N) verwendet.

IR-Spektren:

Gase und Flüssigkeiten mit hinreichendem Dampfdruck wurden in 10 cm langen Küvetten mit KBr-Fenstern, Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck als Film zwischen KBr- oder CsJ-Schreiben und Feststoffe als KBr- oder CsJ-Preßlinge vermessen (CsJ für Messungen im Bereich $400 - 250 \text{ cm}^{-1}$).

Kennzeichnung der Absorptionsbanden:

(vs): sehr stark, (s): stark, (m): mittel, (w): schwach, (vw): sehr schwach, (br): breit, (sh): Schulter.

Die numerische Angabe der Spektren erfolgt in Wellenzahlen. Dimension: $[\text{cm}^{-1}]$.

NMR-Spektren:

Die Präparation der Proben erfolgte in 5 mm oder 10 mm NMR-Rohren. Als Locksubstanzen dienten üblicherweise CDCl_3 oder C_6D_6 bzw. C_6F_6 für ^{19}F -Routine-Messungen. Abweichungen hiervon werden im Folgenden explizit aufgeführt.

Standards: ^1H -, ^{29}Si -NMR: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\delta = 0$

^{19}F -NMR: CFCl_3 , $\delta = 0$; C_6F_6 , $\delta = -163,0$

^{13}C -NMR: CDCl_3 , $\delta = +77,0$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\delta = 0$

^{77}Se -NMR: $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, $\delta = 0$

Je nach Meßproblem wurde interne oder externe Lock- bzw. Standardsubstanz verwendet.

Positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung (in ppm) bedeutet eine Tieffeldverschiebung (steigende Frequenz) gegenüber der Standardsubstanz.

Kennzeichnung der Kopplungsmuster:

(s): Singulett, (d): Dublett, (t): Triplett, (q):
Quadruplett, (sept): Septett, (dec): Decett, (m):
Multiplett.

Massenspektren:

Die Proben für die Massenspektroskopie wurden entweder in Metalltiegeln abgefüllt und über eine Schubstange eingeführt oder unter Anwendung eines Direktgaseinlaßsystems vermessen.

Ionisierungsenergie: 70 eV

Emissionsstrom: 100 μA

Angabe der Massenspektren:

Massenzahl/Ladung (relative Intensität)
Fragment-Kation

Basis-Peak: rel. Int. = 100

Molekül-Ion: M

Bei Anwesenheit eines Isotopengatters (Mehrzahl aller Fragmente) wird nur der intensivste Peak angeführt.

Es werden lediglich die Fragmente aufgelistet, die eine eindeutige Zuordnung gestatten.

Elementaranalysen:

Das angewandte oxidative Aufschlußverfahren führte bei einigen Verbindungen zu unvollständig verbrannten Produkten (wie beispielsweise COF_2). Dies ist zumeist dann gegeben, wenn der CF_3 -Gehalt gegenüber dem der anderen Elemente sehr hoch ist.

Weiterhin wurde die Bildung schwer flüchtiger Rückstände, besonders bei selenhaltigen Verbindungen, beobachtet.

Aus diesen Gründen konnten von einigen Substanzen keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden.

Analysengeräte:

IR-Spektroskopie:

Perkin-Elmer 398 Gitterspektrometer: Routinespektren
(4000 - 400 cm^{-1})

Perkin-Elmer 325 Gitterspektrometer: CsJ-Bereich
(400 - 250 cm^{-1})

Bruker-IFS 85-Fourier-Transform-Spektrometer
(4000 - 400 cm^{-1})

Massenspektroskopie:

Varian MAT-CH 5: Reinsubstanzen, m/z maximal 800

Varian MAT-CH 7: Routinespektren, m/z maximal 1200

NMR-Spektroskopie:

Bruker HX 60/5: ^{19}F -Routinespektren

Bruker 80 MHz PFT: ^1H -, ^{19}F -Spektren

Bruker WM 250 PFT: Heterokern-Spektren

Bruker AM 400 PFT: Heterokern-Spektren

GC-MS-Kopplung:

Perkin-Elmer 8420 Kapillar Gaschromatograph, Säule SE 54
(12,5 m) und Finnigan ITD 800

Elementaranalyse:

Carlo Erba-Elementanalyser Modell 1106

Schmelzpunkt:

Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Tottoli

Die Röntgenstrukturanalysen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung von Professor C. Krüger und Mitarbeitern durchgeführt.

schiffchen** werden genau in die Mitte des Ofens gelegt. Die Einleitungsgeschwindigkeit für Wasserstoff wird über einen Blasenähler (Siliconöl) kontrolliert und sollte 3 - 4 Blasen/sec. betragen. Die Temperatur wird über einen Schiebewiderstand geregelt. Die Reaktionsdauer beträgt 4 - 5 Stunden. Die Vollständigkeit der Reaktion kann über die Auswaage kontrolliert werden: Das Germanium fällt hierbei als graues, leicht gesintertes Pulver an. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Germaniumtetrajodid, GeJ_4

Nach DENNIS und HANCE [116] wird GeJ_4 aus den Elementen dargestellt. Ein Carius-Rohr (40 x 3,5 cm) wird mit einer Mischung aus 110,0 g (0,86 mol) Jod und 15,64 g (0,21 mol) Germanium gefüllt. Das Rohr wird evakuiert und die Mischung mit flüssigem Stickstoff gekühlt, zugeschmolzen und mit einem Stahlmantel umgeben. Die Reaktion wird in einem Röhrenofen (innerer Durchmesser 6 cm) bei Temperaturen zwischen 400 und 450°C und über einen Zeitraum von 3 - 4 Tagen geführt. Das Rohr wird in etwa in der Mitte geöffnet und das fest an den Wandungen haftende Rohprodukt mit einem langen, stabilen Spatel gelockert. Nach dem Mösern wird das Tetrajodid zur Entfernung von Jodresten im Vakuum (10^{-3} Torr) sublimiert, wobei Germaniumtetrajodid in Form dunkelorange-roter Kristalle erhalten wird.

Ausbeute: 120,8 g (96,1 % d. Th.)

Schmp.: 144°C

** (ca. 4,5 g GeO_2 pro Schiffchen)

Trifluormethyljodgermane_{1-n} (CF₃)_nGeJ_{4-n}

werden in Anlehnung an LAGOW et al. [11] am besten durch Umsetzung von Germaniumtetrajodid mit Bis(trifluormethyl)-quecksilber gewonnen.

I. Synthese

In einem exemplarischen Ansatz werden zwei Carius-Rohre (40 x 3,5 cm) mit je der Hälfte eines gemörserten Gemisches aus 105,1 g (181,1 mmol) Germaniumtetrajodid und 39,3 g (11,6 mol) Bis(trifluormethyl)quecksilber gefüllt. Nach dem sorgfältigen Evakuieren und Abschmelzen der Rohre werden diese mit einem Stahlrohr ummantelt und in Röhrenöfen bei 140 bis 145°C über einen Zeitraum von 10 bis 14 Tagen erhitzt.

Je nach Bedarf an Mono-, Di- oder Trijodgerman wird das molare Mischungsverhältnis $\text{GeJ}_4/\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ so gewählt, daß vorzugsweise das gewünschte Jodgerman entsteht. Eine selektive Synthese nur eines Jodgermans ist nicht realisierbar.

II. Aufbereitung

Die beiden Reaktionsrohre werden im Vakuum geöffnet und zunächst die leichtflüchtigen Bestandteile ((CF₃)₃GeJ, (CF₃)₂GeJ₂ und Nebenprodukte) in eine U-Rohr-Falle kondensiert. Der Rückstand in den Rohren, bestehend aus CF₃GeJ₃ und festen Produkten, wird mit je ca. 30 ml Pentan aufgenommen und in ein Becherglas hereingeschlämmt. Die vereinigten Pentanlösungen werden vom Unlöslichen in einen Kolben dekantiert und das Pentan am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Trijodgerman wird mit dem Kondensat aus der U-Rohr-Falle unter Argon vereinigt und wie folgt aufgearbeitet:

III. Trennung

Die destillative Aufarbeitung ist der Trennung durch fraktionierende Kondensation vorzuziehen. Das Gemisch, bestehend aus den Jodgermanen, leichter flüchtigen Komponenten und geringen Feststoffanteilen, wird zunächst unter Argon bei Normaldruck destilliert. Nach einem zumeist geringen Vorlauf wird $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ bei 72°C aufgefangen. Der Argoneinlaß wird durch einen Vakuumstutzen ersetzt und eine auf -100°C gekühlte U-Rohr-Falle zwischen Destillations- und Vakuumapparatur geschaltet. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ destilliert bei 64°C und einem Druck von 80 Torr. Danach wird die U-Rohr-Falle auf -196°C gekühlt und der Druck auf ca. 0,5 Torr eingestellt. CF_3GeJ_3 destilliert hierbei als gelbe Flüssigkeit bei 65°C .

(Die in der U-Rohr-Falle gesammelten geringen Reste von Jodgermanen werden für weitere Synthesen aufbewahrt.)

Ausbeuten:

$(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$:	10,27 g (25,26 mmol)	= 13,95 %
$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$:	20,06 g (43,19 mmol)	= 23,85 %
CF_3GeJ_3 :	24,00 g (45,95 mmol)	= 25,37 %

		63,17 % (bzgl. GeJ_4)

Reinheitskontrolle:

^{19}F -NMR [107]:	$(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$:	$\delta = -53,7$
	$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$:	$\delta = -59,7$
	CF_3GeJ_3 :	$\delta = -68,2$

Die Fraktionen der Mono- und Dijodgermane sind zumeist durch geringe Mengen freien Jods violett gefärbt. Die Aufbewahrung beider erfolgt deshalb in Glasrohren mit Young-Hahn über einige Tropfen Quecksilber. Hierdurch wird das Jod rasch gebunden und eine erneute Jodabscheidung vermieden. CF_3GeJ_3 hingegen kann unzersetzt in Glasflaschen aufbewahrt werden.

Die germanium- und quecksilberhaltigen festen Reaktionsrückstände werden zwecks späterer Aufarbeitung in einem gesonderten Behälter gesammelt.

Trifluormethylchlorgermane, $(CF_3)_nGeCl_{4-n}$

Die Darstellung erfolgt durch Umhalogenierung der Jodgermane mittels Silberchlorid.

I. $(CF_3)_3GeCl/(CF_3)_2GeCl_2$

Hierzu werden in einem Glasrohr mit Young-Hahn die Jodgermane auf einen ca. zweifach bzw. vierfach molaren Überschuß an Silberchlorid kondensiert. Die Mischung wird 2 Stunden auf 50°C erhitzt, danach kondensiert man die flüchtigen Produkte auf eine gleiche Menge frisches Silberchlorid und beläßt noch einmal für 2 Stunden bei gleicher Temperatur. Die Austauschreaktion ist in entscheidendem Maße von der Aktivität des Silberchlorids abhängig.

Die Ausbeuten können nahezu quantitativ sein.

Reinheitskontrolle:

IR [101 - 102], ^{19}F -NMR [107]: $(CF_3)_3GeCl$: $\delta = -54,1$
 $(CF_3)_2GeCl_2$: $\delta = -58,6$

II. CF_3GeCl_3

In ein zweischenkliges Glasrohr mit Young-Hahn füllt man in den einen Schenkel CF_3GeJ_3 , in den anderen einen 6 molaren Überschuß an Silberchlorid. Der das Trijodgerman enthaltende Schenkel wird auf -196°C gekühlt und das Rohr sorgfältig evakuiert. Durch Drehen des Rohres wird nach dem Erwärmen das Trijodgerman mit dem Silberchlorid zur Reaktion gebracht. Hiernach wird wie vorher beschrieben weiterverfahren.

Es werden Ausbeuten um 90 % d. Th. erreicht.

Reinheitskontrolle:

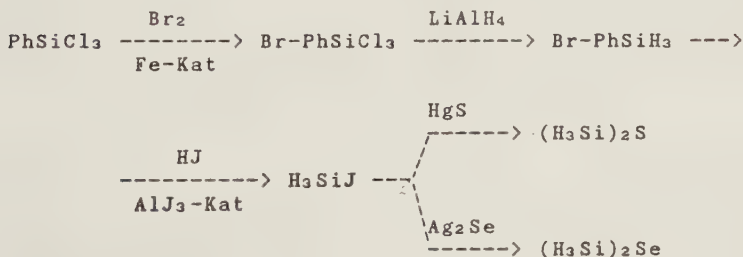
IR [100], ^{19}F -NMR [107]: $\delta = -62,6$

Die Aufbewahrung der Chlorgermane erfolgt in Glasrohren mit Young-Hahn.

$(\text{CF}_3)_n\text{GeBr}_{4-n}$ und $(\text{CF}_3)_n\text{GeF}_{4-n}$ wurden in entsprechender Weise durch Umhalogenierung mit AgBr bzw. AgF dargestellt. An ihnen erfolgten lediglich NMR-spektroskopische Messungen.

Der im Folgenden dargelegte Syntheseweg für Disilathian und Disilaselan (ausgehend von Phenyltrichlorsilan), wird im Detail bei KUTSCH [76] und HITZE [117] beschrieben.

Synthesesequenz für die Disilachalkogenane



Jodwasserstoff, HI

Größere Mengen Jodwasserstoff werden nach BOEDLER [118] durch katalytische Dehydroaromatisierung von Tetralin mittels Jod dargestellt. In einer kontinuierlich betriebenen Apparatur können innerhalb von 4 Tagen bis zu 250 g Jodwasserstoff produziert werden.

4-Bromphenyltrichlorsilan, Br-PhSiCl₃

Die eisenkatalysierte Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Brom führt nach YAKUBOVICH und MOTSAREV [119] in hohen Ausbeuten zum 4-Bromphenyltrichlorsilan.

Sdp.: 115 - 120°C (15 Torr)
106 - 108°C (6 Torr) [119]

4-Bromphenylsilan, Br-PhSiH₃

In Analogie zur Synthese von Phenylsilan [120] erhält man 4-Bromphenylsilan durch Hydrierung von 4-Bromphenyltrichlorsilan mit Lithiumaluminiumhydrid [121].

Sdp.: 78,5 - 80°C (15 Torr)
102°C (40 Torr) [122]

Jodsilan, H₃SiJ

Zur Darstellung der erforderlichen größeren Mengen (molarer Maßstab) Jodsilan wurden die in der Literatur angeführten Verfahren von FRITZ und KUMMER [123] bzw. DRAKE und GLAVINCENSKI [124] in geeigneter Weise modifiziert und ggf. vereinfacht. Der eigentliche Syntheseschritt, die Umsetzung von Jodwasserstoff mit Bromphenylsilan in Gegenwart von Aluminiumjodid, bleibt hierbei jedoch unberührt.

Schmp.: -57°C

Sdp.: 45,4°C

Reinheitskontrolle:

IR-Spektrum: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3,44$ (s)
[125]

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -83,3$ (q)

$^1\text{J}(^{29}\text{Si-H}) = 239,5$ Hz

Disilathian, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$ / Disilaselenan, $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$

Wie schon beim Jodsilan erwähnt wird, ist eine Variation der bekannten Literaturvorschriften [126, 127] zur Darstellung grösserer Mengen unumgänglich, jedoch auch hier unter Beibehalt der Synthese aus Jodsilan und Metallchalkogenid.

Reinheitskontrolle:

$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$:

Dampfdruck bei 0°C : 60,8 Torr

Schmp.: -70°C [129], Sdp.: $58,8^\circ\text{C}$ [129]

IR-Spektrum [128]

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4,35$ (s) [130]

$^1\text{J}(^{29}\text{Si-H}) = 224,5$ Hz

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -48,0$ (q v. q) [131]

$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$:

Dampfdruck bei 0°C : 20,9 Torr

Schmp.: -68°C [129], Sdp.: $85,2^\circ\text{C}$ [129]

IR-Spektrum [128, a]

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4,12$ (s) [130]

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -57,1$ (q v. q), $^1\text{J}(^{29}\text{Si-H}) = 225$ Hz [131]

$^{77}\text{Se-NMR}$: $\delta = -666$ (sept.), $^2\text{J}(^{77}\text{Se-H}) = 14,9$ Hz [110]

Jodsilan und die Disilachalkogenane werden in Schliffgefäßen bei -80°C aufbewahrt.

Bis(t-Butyldimethylsila)telluran, (t-BuMe₂Si)₂Te

I. t-Butyldimethylchlorsilan

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Argon-Einlaß, werden 20,2 g (156 mmol) Me₂SiCl₂ in 200 ml Pentan vorgelegt. Unter Eiskühlung werden rasch 100 ml einer 15 prozentigen Lösung von t-Butyllithium (156 mmol) in Pentan zugetropft und die Mischung 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Pentan abdestilliert und das Produkt bei 70°C im Vakuum (10⁻³ Torr) in Form eines farblosen, wachsartigen Feststoffs sublimiert.

Ausbeute: 12,4 g (52,6 % d. Th.)

Schmp.: 86 - 89°C

¹H-NMR: δ = 0,35 (s, H₃C-Si); δ = 0,97 (s, H₃C-C)

¹³C-NMR: δ = -1,5 (q v. q), H₃C-Si),

¹J(¹³C-H) = 120,8 Hz

¹J(¹³C-²⁹Si) = 55 Hz, ³J(¹³C-H) = 1,8 Hz

δ = 19,1 (m, C-CH₃)

δ = 25,3 (q v. sept, H₃C-C),

¹J(¹³C-H) = 125,7 Hz

³J(¹³C-H) = 5,5 Hz

²⁹Si{¹H}-NMR: δ = 35,8

Massenspektrum:

150 (6)	93 (92)	57 (80)	56 (100)
M ⁺	M ⁺ -Butyl	C ₄ H ₉ ⁺	Me ₂ Si ⁺

II. Bis(t-Butyldimethylsila)telluran

Die Präparation erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von DETTY und SEIDLER [51].

In einem unter Argon ausgeheizten 250 ml Zweihalskolben werden 100 ml einer 1-molaren Lösung von LiBEt_3H in THF vorgelegt. Unter Eiskühlung werden portionsweise 6,38 g (50 mmol) Tellur-Pulver eingefüllt, danach wird 5 Stunden bei 25°C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 15,1 g (100 mmol) $\text{t-BuMe}_2\text{SiCl}$ in 20 ml THF bei 0°C zugetropft.

Die Apparatur wird mit Aluminiumfolie umwickelt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst bei 20 - 25 Torr THF abdestilliert. Nach einem geringen Vorlauf (gelborange Flüssigkeit) destilliert das Telluran bei 130 - 132°C und 0,5 Torr. (Der Kühlfinger der Zincke Apparatur wird mit warmem Wasser beheizt.)

Ausbeute: 12,0 g (33,5 mmol, 67 % d. Th.)

Schmp.: 46 - 49°C [51], gef.: 47 - 52°C

Sdp.: 90 - 95°C (5,5 Torr) [51], gef.: 130 - 132°C
(0,5 Torr)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,57$ (s, $\text{H}_3\text{C-Si}$)

$\delta = 1,00$ (s, $\text{H}_3\text{C-C}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 2,0$ (q v. q, $\text{H}_3\text{C-Si}$), $^1\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 121,2$ Hz
 $^3\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 1,8$ Hz

$\delta = 19,5$ (m, $\text{H}_3\text{C-C}$)

$\delta = 27,3$ (q v. sept, $\text{H}_3\text{C-C}$), $^1\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 125,5$ Hz, $^3\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 5,5$ Hz

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 13,1$ (s), $^1\text{J}(^{29}\text{Si-}^{125}\text{Te}) = 298$ Hz

Massenspektrum:

360 (5)	303 (5)	261 (4)	73 (100)
M ⁺	M ⁺ -Butyl	Me ₃ Si ₂ Te ⁺	Me ₃ Si ⁺

Hexamethyldisilathian, $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{S}$

Die Synthese erfolgt nach HARPP und STELIOU [132] aus Hexamethyldisilazan und H_2S in Gegenwart katalytischer Mengen Imidazol.

Ausbeute: 60 - 70 %

Sdp.: 162°C

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 14,3$

HgS (schwarz), AgF , AgCl , AgBr und $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$ wurden nach allgemein bekannten Literaturvorschriften dargestellt [133].

Silberselenid, Ag_2Se

wird durch Auflösen von Selen in Sulfit-Lösung und anschließendem Ausfällen mit Silbernitrat in reiner Form erhalten [134].

Quecksilber(bis)trifluorformiat, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ [135]

I. Gelbes HgO wird in einer stöchiometrischen Menge 50 prozentiger Trifluoressigsäure gelöst, das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und das ausgefallene Quecksilberbistrifluoracetat bei 10^{-3} Torr und 120°C bis zur völligen Trockene ausgeheizt.

II. Zur Decarboxylierung wird das $\text{Hg}(\text{COOCF}_3)_2$ mit gut getrocknetem Kaliumcarbonat gemörsert. In einer Sublimationsapparatur beginnt der Abbau bei ca. 160°C und 10^{-3} Torr. Währenddessen heizt man langsam bis 210°C auf. Das

entstehende CO_2 wird in einer Schutzfalle aufgefangen. $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ sublimiert an dem Kühlfinger der Apparatur in unreiner Form. Zur Reinigung wird das rohe $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ im Vakuum bei ca. $30 - 40^\circ\text{C}$ resublimiert.

Quecksilber(bis)trifluormethylthiolat, $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$

Nach MAN, COFFMAN und MUTTERTIES [136] werden HgF_2 und CS_2 in einem V2A-Autoklaven auf 250°C erhitzt. Das sich bildende $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ wird durch Sublimation gereinigt.

Quecksilberbistrifluormethylselenolat, $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$

Bis(trifluormethyl)diselenan, erhalten aus $\text{Ag}(\text{COOCF}_3)$ und Se im Einschlußrohr, wird mit Quecksilber zum Selenolat umgesetzt und das Rohprodukt durch Vakuumsublimation gesäubert [137].

6.3. Trifluormethyl-trifluormethylchalkogeno-germane,
 $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{ECF}_3)_{4-n}$

Die NMR-Daten zu dieser Verbindungsklasse sind tabellarisch im spektroskopischen Teil aufgeführt.

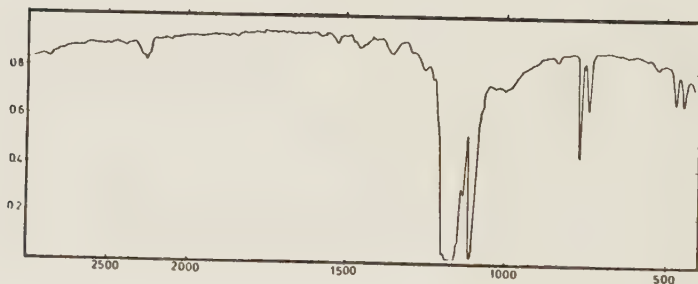
Tris(trifluormethyl)-trifluormethylthio-german, (I)

Zur Synthese werden 0,69 g (1,7 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ und 0,38 g (0,9 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ in einem kleinen Cariusrohr umgesetzt. Bereits nach kurzer Zeit ist die Bildung von rotem HgJ_2 zu beobachten. Nach zweitägigem Erwärmen auf 50°C wird das flüchtige (I) in ein NMR-Rohr kondensiert und vermessen.

Ausw.: 0,60 g (92 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$)

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{GeS}$ (380,7)

IR-Spektrum:



2252 (w), 1170 (vvs), 1130 (s), 1101 (s), 761 (m),
734 (m-w), 468 (w), 441 (w).

zu (I):

Massenspektrum:

313 (6)	281 (7)	263 (10)	231 (19)
M-CF ₃	M-SCF ₃	(CF ₃)FGeSCF ₃	(CF ₃) ₂ GeF
181 (9)	119 (37)	91 (8)	82 (100)
CF ₃ GeF ₂	C ₂ F ₅	GeF	SCF ₃
69 (24)	63 (58)	50 (8)	
CF ₃	SCF	CF ₂	

Bis(trifluormethyl)-bis(trifluormethylthio)-german, (II)

Wie für (I) beschrieben, werden 3,15 g (6,8 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ mit 3,0 g (7,4 mmol) $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ zwei Tage bei 50°C umgesetzt. Die flüchtigen Komponenten werden durch fraktionierende Kondensation im dyn. Vakuum (10^{-3} Torr) über drei auf -196 , -65 und -30°C gekühlte Fallen aufgetrennt, wobei (II) in die auf -65°C gehaltene Falle kondensiert. Bei der Destillation des Produkts werden geringe Zersetzungsprodukte beobachtet.

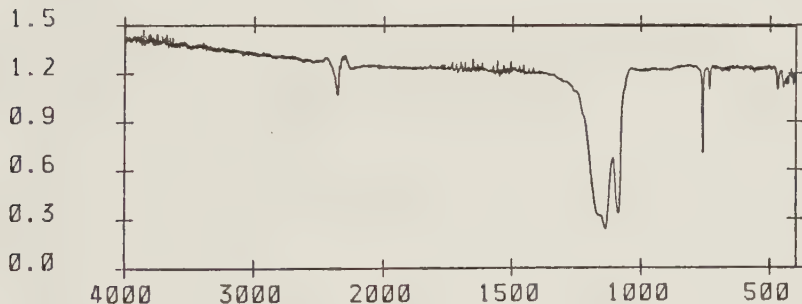
Ausw.: 2,61 g (93 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$)

Sdp.: 49°C (78 Torr), $64 - 66^\circ\text{C}$ (160 Torr)

Analyse: $\text{C}_4\text{F}_{12}\text{GeS}_2$ (412,8)

ber./gef.: C 11,6/11,2 S 15,5/15,3

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2349 (m), 2249 (w, br), 1165 (s), 1136 (vs), 1086 (s), 758 (m-s), 732 (w), 470 (w), 449 (w).

Massenspektrum:

395 (1)	345 (6)	313 (2)	263 (16)	231 (8)	
M-F	M-CF ₃	M-SCF ₃	(CF ₃)FGeSCF ₃	(CF ₃) ₂ FGe	
213 (7)	181 (10)	119 (5)	101 (5)	93 (21)	82 (22)
F ₂ GeSCF ₃	CF ₃ GeF ₂	C ₂ F ₅	SCF ₃	GeF	SCF ₂
69 (45)	63 (100)	50 (3)			
CF ₃	SCF	CF ₂			

Trifluormethyl-tris(trifluormethylthio)german, (III)

Im Gegensatz zur Darstellung von (I) und (II) wird die Synthese von (III) in Lösung durchgeführt. 1,92 g (4,8 mmol) Hg(SCF₃) werden in 6 g Pentan vollständig gelöst. Danach werden 1,50 g (2,9 mmol) CF₃GeJ₃ hinzugegeben (nicht kondensiert) und die Mischung zweimal im Vakuum entgast. Nach dem Wiedererwärmen beginnt nach ca. 10 Minuten die Bildung von rotem HgJ₂. Nach weiteren 4 Tagen bei Zimmertemperatur wird, wie vorstehend angegeben, fraktioniert.

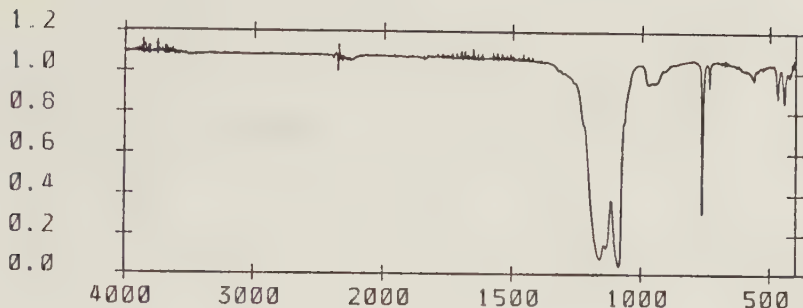
Ausw.: 0,93 g (73 % d. Th. bzgl. CF₃GeJ₃)

Sdp.: 140°C

Analyse: C₄F₁₂GeS₃ (444,8)

ber./gef.: C 10,8/10,4 S 21,6/21,1

IR-Spektrum (KBr-Film):



2257 (w), 1219 (sh), 1158 (vs), 1136 (vs), 1083 (vs), 1061 (sh), 758 (s), 740 (w), 560 (w), 468 (w), 443 (w), 423 (w).

Tris(trifluormethyl)-trifluormethylseleno-german, (IV)

Zu einer Suspension von 0,69 g (1,4 mmol) $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ in 3 ml Pentan werden 0,75 g (1,9 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ kondensiert. Die Mischung wird 4 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Währenddessen fällt nach einiger Zeit ein zunächst hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der im Verlauf der Reaktion in einen bräunlich-gelben, feinkörnigen, schweren Feststoff übergeht. Die Bildung von rotem HgJ_2 , wie sie bei (I) - (III) auftritt, wird während der eingehaltenen Reaktionszeiten nicht beobachtet. Bei der anschließenden Trennung durch fraktionierende Kondensation im dyn. Vakuum (10^{-3} Torr) wird (IV) in einer auf -65°C gekühlten Falle ausgefroren. Das Produkt wird NMR-spektroskopisch vermessen.

Ausw.: 0,52 g (66 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$)

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{GeSe}$ (427,6)

IR-Spektrum:



2366 (w), 1191 (s), 1150 (vs), 1088 (m), 1066 (m), 744 (m),
733 (w).

Bis(trifluormethyl)-bis(trifluormethylseleno)-german, (V)

Hierzu werden 1,23 g (2,7 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$, 2,03 g (4,1 mmol) $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ und ca. 5 g Pentan vier Tage bei 25°C umgesetzt. Der Verlauf der Reaktion gleicht dem für (IV) beschriebenen.

Bei gleicher Aufarbeitung sammelt sich (V) in einer auf -60°C gekühlten U-Rohr-Falle.

Ausbeute: 1,12 g (84 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$)

(V) zersetzt sich beim Sieden.

Analyse: $\text{C}_4\text{F}_{12}\text{GeSe}_2$ (506,6)

ber./gef.: C 9,5/9,1

IR-Spektrum (KBr-Film):



2243 (w), 1258 (w), 1166 (s), 1143 (vs), 1111 (vs),
1087 (vs), 1063 (vs), 744 (s), 731 (m), 528 (w).

Trifluormethyl-tris(trifluormethylseleno)german, (VI)

Um einen vollständigen Austausch von Jod gegen $-\text{SeCF}_3$ zu erreichen, wird ein größerer Überschuß an $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ benötigt.

1,46 g (2,8 mmol) CF_3GeJ_3 , 12 g Pentan und 4,74 g (8,1 mmol) $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$, werden, wie bei (III) beschrieben, umgesetzt.

Bereits nach ca. fünf Minuten beginnt die Bildung eines Niederschlags. Das Gemisch wird 5 Tage bei 25°C belassen, anschließend wird fraktionierend kondensiert. Im dyn. Vakuum wird (VI) in einer auf -60°C gekühlten Falle als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausw.: 0,91 g (56 % d. Th. bzgl. CF_3GeJ_3)

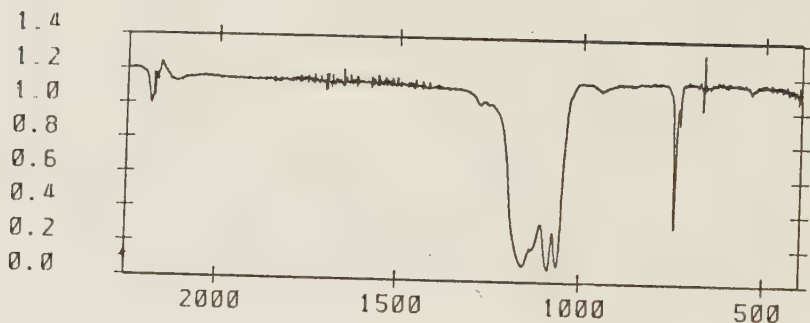
Sdp.: Zersetzung bei höherer Temperatur

Dampfdruck: $p < 1$ Torr (22°C)

Analyse: $C_4F_{12}GeSe_3$ (585,5)

ber./gef.: C 8,2/7,9

IR-Spektrum (KBr-Film):



2366 (w), 2346 (w), 1279 (w), 1151 (vs), 1135 (s), 1083 (vs), 1059 (vs), 942 (w), 742 (s), 729 (w), 537 (w).

Massenspektrum:

586 (1)	517 (29)	439 (8)	389 (17)	339 (8)
M	M-CF ₃	M-SeCF ₃	GeF(SeCF ₃) ₂	GeF(SeF)(SeCF ₃)
309 (24)	259 (29)	210 (9)	191 (11)	160 (14)
CF ₃ GeF(SeCF ₃)	GeF ₂ (SeCF ₃)	Se ₂ CF ₂	Se ₂ CF	Se ₂
152 (11)	130 (40)	111 (100)	93 (24)	80 (8)
GeSe	SeCF ₂	SeCF	GeF	Se
74 (5)	69 (65)	50 (6)		
Ge	CF ₃	CF ₂		

6.4. Trifluormethyl-silaseleno-germane

Tris(trifluormethyl)-silaseleno-german, (VII)

Die Umsetzung erfolgt in einem 10 mm-NMR-Rohr mit Young Hahn-Anschluß. Hierzu werden nacheinander 1,26 g (4,0 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$, ein geeignetes Volumen CDCl_3 und 0,58 g (4,1 mmol) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ in das Rohr einkondensiert. Die Probe wird kurz bis zur Schmelze der drei Komponenten erwärmt und kräftig durchmischt. Danach wird die Probe sofort in ein auf -100°C gekühltes Methanolbad gestellt, in dem sie sich nach ca. 2 Tagen langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Die zu Beginn bei -100°C sich bildenden zwei Phasen sind nach Beendigung der Reaktion auch bei tiefer Temperatur nicht mehr zu beobachten. Die Vollständigkeit der Reaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch geprüft.

Die Trennung erfolgt durch fraktionierende Kondensation im dynamischen Vakuum (10^{-3} Torr) über drei auf -196 , -75 und -45°C gekühlte Fallen. Hierbei werden H_3SiCl bei -196°C , CDCl_3 vorwiegend bei -75°C und das Produkt (VII) bei -45°C aufgefangen.

Ausw.: 1,18 g (76 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$)

Farblose Flüssigkeit, sehr hydrolyseempfindlich, bei 20°C stabil

p (22°C) = 24 Torr

Analyse: $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_9\text{GeSeSi}$ (389,7)

ber./gef.: C 9,3/9,1 H 0,8/1,1

IR-Spektrum (KBr-Küvette, 6 Torr):



2347 (w), 2278 (w), 2211 (s), 2195 (s), 2159 (w, sh), 1335 (w), 1256 (w), 1192 (vs), 1164 (vs), 1159 (vs), 1124 (s), 935 (m), 904 (vs), 733 (m), 674 (w), 604 (m), 528 (w).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4,34$ (s, verbreitert)

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -51,6$ (s)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = +126,9$ (q v. sept)

$^1\text{J}(^{13}\text{C-F}) = 336,0$ Hz, $^3\text{J}(^{13}\text{C-F}) = 4,8$ Hz

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -60,5$ (q)

$^1\text{J}(^{29}\text{Si-H}) = 238,7$ Hz

$^{77}\text{Se-NMR}$: $\delta = -530,3$ (q)

$^2\text{J}(^{77}\text{Se-H}) = 18,3$ Hz

Bis(trifluormethyl)-bis(silaseleno)-german, (VIII)

In einem mit Magnetrührstab versehenen 25 ml Carius-Rohr mit Young Hahn werden 3,73 g (26,1 mmol) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ und 2,02 g (7,2 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ kondensiert. Unter Rühren wird in einem anfangs auf -80°C gehaltenen Methanol-Bad sehr langsam (2 Tage) auf Zimmertemperatur erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 7 Tage gerührt.

Das Gemisch wird durch wiederholte fraktionierende Kondensation im dynamischen Vakuum getrennt. Hierbei wird (VIII) in der auf -20°C gekühlten Falle als farblose, schwer kondensierbare Flüssigkeit erhalten.

Ausw.: 2,18 g (71 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$)

Dampfdruck: p (20°C) < 1 Torr

Analyse: $\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_6\text{GeSe}_2\text{Si}_2$ (430,5)

ber./gef.: C 5,6/5,5 H 1,4/1,7

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2195 (s), 1262 (w), 1170 - 1130 (vvs), 928 (s), 889 (vs),
788 (w), 731 (m), 610 (m), 530 (w).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4,32$ (sept) (CDCl_3)

$\delta = 3,87$ (sept) (C_6D_6)

$^5\text{J}(\text{H-F}) = 1,0$ Hz

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -55,0$

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = +125,1$ (q v. q)

$^1\text{J}(^{13}\text{C-F}) = 339,7$ Hz, $^3\text{J}(^{13}\text{C-F}) = 4,7$ Hz

^{29}Si -NMR: $\delta = -58,7$ (q v. sept)
 $^1J(^{29}\text{Si}-\text{H}) = 235,1 \text{ Hz}$, $^4J(^{29}\text{Si}-\text{F}) = 0,9 \text{ Hz}$
 $^1J(^{29}\text{Si}-^{77}\text{Se}) = 105 \text{ Hz}$
 ^{77}Se -NMR: $\delta = -449,3$ (q)
 $^2J(^{77}\text{Se}-\text{H}) = 17,8 \text{ Hz}$

Trifluormethyl-tris(silaseleno-)german, (IX) (NMR-Versuch)

0,69 g (2,8 mmol) CF_3GeCl_3 und 1,58 g (11,1 mmol) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ werden in ein 10 mm NMR-Rohr mit Young-Hahn-Anschluß kondensiert. Nach dem Erwärmen bildet sich zunächst ein voluminöser, weißer Feststoff, der später in einen feinpulvrigen Niederschlag übergeht. Nach weiteren 2 Tagen bildet sich wieder eine klare Lösung, so daß die Mischung nach Zugabe der erforderlichen Mengen $\text{CDCl}_3(\text{C}_6\text{D}_6)$, TMS und C_6F_6 den NMR-spektroskopischen Untersuchungen zugänglich ist. Eine Isolierung von (IX) durch fraktionierende Kondensation gelingt nicht.

^1H -NMR: $\delta = 4,22$ (q)
 $^5J(\text{H}-\text{F}) = 1,1 \text{ Hz}$
 ^{19}F -NMR: $\delta = -58,8$ (dec)
 ^{29}Si -NMR: $\delta = -57,6$ (q)
 $^1J(^{29}\text{Si}-\text{H}) = 232,7 \text{ Hz}$
 ^{77}Se -NMR: $\delta = -332,0$ (q)
 $^2J(^{77}\text{Se}-\text{H}) = 17,1 \text{ Hz}$

6.5. Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenane

Hexakis(trifluormethyl)-digermoxan, (X)

Das Digermoxan wird durch Umsetzung von 2 g (4,9 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ mit 7 g (32,3 mmol) gelbem HgO bei Zimmertemperatur gewonnen [11].

Die Reinheit des Produkts wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelt.

^{19}F -NMR: $\delta = -54,7$ (s) [107]

^{13}C -NMR: $\delta = +125,8$ (q v. sept), $^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 331,2$ Hz

Hexakis(trifluormethyl)digermathian (XI) und Hexakis(trifluormethyl)digermaselenan (XII)

In eine 25 ml Glasampulle werden 2 g (4,9 mmol) $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ zu einem 2 - 4-fachen Überschuß (ca. 5 - 10 mmol) des im Vakuum gut getrockneten Quecksilbersulfids (schwarz) bzw. Silberselenids kondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und 4 Tage bei 110 - 120°C getempert. Die Trennung des Rohproduktes erfolgt mittels fraktionierender Kondensation im dynamischen Vakuum (10^{-3} Torr) durch drei auf -196, -60 und -30°C gekühlte Fallen, wobei die Produkte (XI) bzw. (XII) in der auf -30°C gekühlten Falle aufgefangen werden.

(XI):

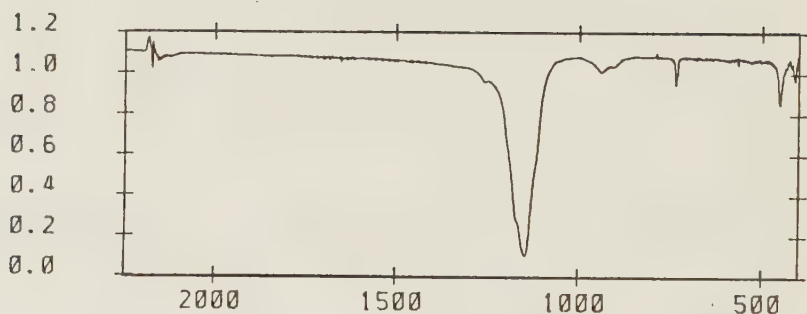
Ausw.: 1,05 g (72 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$)

Sdp.: 131°C (Emich)

Analyse: $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_2\text{S}$ (591,3)

ber./gef.: C 12,2/11,8 S 5,4/5,5

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2279 (w), 2251 (w), 1260 (w), 1197 (vs), 1176 (vs), 1121 (s), 735 (m), 526 (m), 454 (s), 411 (m), 345 (m).

^{19}F -NMR: $\delta = -51,1$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = 126,3$ (q v. sept)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 334,5$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5$ Hz

Massenspektrum:

573 (1)	523 (10)	473 (11)	423 (4)	373 (8)
M-F	M-CF ₃	(CF ₃) ₄ FGe ₂ S	(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₂ S	(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₂ S
323 (4)	313 (5)	294 (5)	281 (7)	
(CF ₃)F ₄ Ge ₂ S	(CF ₃) ₃ GeS	(CF ₃) ₂ (CF ₂)GeS	(CF ₃) ₃ Ge	
244 (44)	231 (24)	194 (21)	181 (20)	144 (18)
(CF ₃) ₂ GeS	(CF ₃) ₂ FGe	(CF ₃)FGeS	CF ₃ GeF ₂	F ₂ GeS
119 (31)	106 (16)	93 (65)	83 (96)	69 (100)
C ₂ F ₅	GeS	GeF	?	CF ₃

(XII):

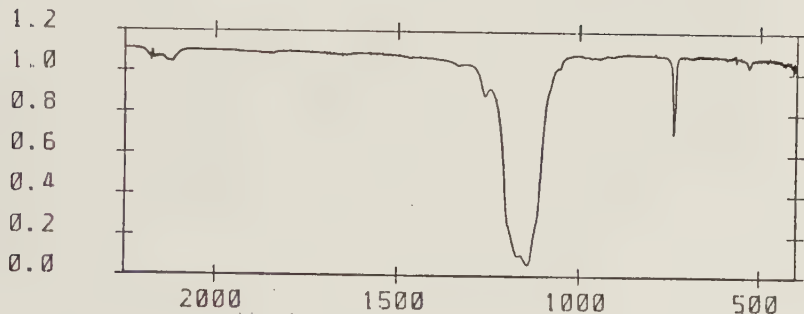
Ausw.: 1,33 g (85 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$)

Sdp.: 143°C

Analyse: $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_2\text{Se}$ (638,2)

ber./gef.: C 11,3/11,2

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2275 (w), 2247 (w), 1259 (w), 1195 (s), 1123 (s), 735 (m),
528 (w), 360 (m-s), 342 (s), 333 (s).

^{19}F -NMR: $\delta = -50,6$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +125,8$ (q v. sept)

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 335,4$ Hz, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5$ Hz

^{77}Se -NMR: $\delta = -414,6$ (s)

Massenspektrum:

638 (1)	619 (1)	569 (6)	519 (12)	469 (11)
M	M-F	M-CF ₃	(CF ₃) ₄ FGe ₂ Se	(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₂ Se
419 (16)	381 (5)	369 (9)	331 (7)	
(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₂ Se	(CF ₃) ₂ FGe ₂ Se	(CF ₃)F ₄ Ge ₂ Se	(CF ₃)F ₂ Ge ₂ Se	

319 (9)	281 (12)	271 (11)	231 (46)	221 (14)
F_5Ge_2Se	F_3Ge_2Se	$(CF_3)CF_2GeSe$	$(CF_3)_2GeF$	CF_3GeSe
181 (34)	119 (55)	93 (50)	69 (100)	
CF_3GeF_2	C_2F_5	GeF	CF_3	

Hexakis(trifluormethyl)digermatelluran, (XIII)

0,94 g (2,6 mmol) $(^tBuMe_2Si)_2Te$ werden unter Argon in ein 25 ml Carius-Rohr mit Young-Hahn gefüllt. Das Rohr wird evakuiert und 1,84 g (5,8 mmol) $(CF_3)_3GeCl$ einkondensiert. Das mit Aluminiumfolie vor Lichteinfall geschützte Reaktionsgefäß wird 2 Tage im Ölbad auf 80°C erhitzt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile in eine kurze, gerade Fingerfalle mit Schliffhahn kondensiert. Die Falle wird bis kurz über den Hahn mit einem warmen Wasserbad (50°C) erhitzt. Hierbei sublimiert das leicht flüchtige tBuMe_2SiCl an die kalten Wandungen oberhalb des Hahnes. Der Hahn wird geschlossen und das $t-BuMe_2SiCl$ umkondensiert. Dieser Vorgang wird sooft wiederholt, bis kein Chlorsilan mehr heraussublimiert (ca. 3 - 4 mal). In der Fingerfalle bleibt (XIII) zurück. Das Produkt kann unzersetzt über mehrere Monate bei -80°C aufbewahrt.

Ausw.: 0,93 g (52 % d. Th. bzgl. $(^tBuMe_2Si)_2Te$).

Analyse: $C_8F_{18}Ge_2Te$ (686,8)

ber./gef.: C 10,5/10,2

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2237 (w), 1256 (w), 1167 (vs), 1136 (vs), 733 (m), 527 (w),
348 (m), 339 (m), 320 (m).

^{19}F -NMR: $\delta = -50,9$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +125,0$ (q v. sept)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 336,3$; $^3J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5$ Hz

Massenspektrum:

619 (8)	569 (12)	519 (10)	469 (8)

M-CF ₃	(CF ₃) ₄ FGe ₂ Te	(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₂ Te	(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₂ Te

281 (7)	231 (24)	181 (21)	119 (42)

(CF ₃) ₃ Ge	(CF ₃) ₂ GeF	CF ₃ GeF ₂	C ₂ F ₅

93 (100)	69 (63)

GeF	CF ₃

6.6. Bis(trifluormethyl)germachalkogenane

Bis(trifluormethyl)germoxan, (XIV)

In einem 100 ml Kolben werden 3,0 g (13,8 mmol) HgO (gelb oder rot) in ca. 50 ml Benzol suspendiert. Eine Lösung von 4,5 g (9,7 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ in ca. 25 ml Benzol wird recht schnell zu der gerührten Suspension zugetropft. Der Tropftrichter wird durch einen 40 cm langen Liebig-Kühler ersetzt und die Mischung drei Tage unter Rückfluß erhitzt. XIV sublimiert hierbei an die Innenwandung des Kühlers, von der es nach Beendigung der Reaktion leicht entfernt werden kann. (Die Verwendung anderer Kühltertypen ist zu vermeiden, da die Entfernung des Produkts hieraus umständlicher ist.) Zur Reinigung kann das Rohprodukt, sofern erforderlich, im statischen Vakuum bei 80°C resublimiert werden.

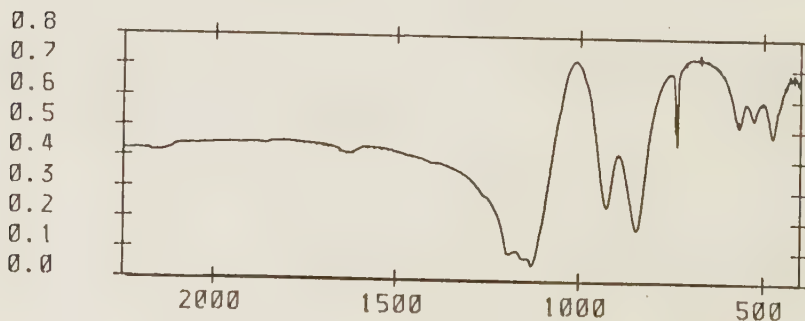
Ausw.: 1,42 g (64,7 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$)

Schmp.: 144°C

Analyse: $\text{C}_{2n}\text{F}_{6n}\text{Ge}_n\text{O}_n$ (226,6; $n = 1$)

ber./gef.: 10,6/10,4

IR-Spektrum (KBr-Preßling):



1188 (vs), 1147 (vs), 1129 (vs), 924 (s), 844 (s), 737 (w-m), 732 (w-m), 565 (w), 527 (w), 474 (w-m).

^{19}F -NMR: $\delta = -57,6$ (s), (CH_3OD)

^{13}C -NMR: $\delta = +129,2$ (q v. q), (CD_3OD)

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 333,4$ Hz, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5,5$ Hz

Massenspektrum:

723 (1)	673 (1)	623 (1)	573 (2)	
$\text{Ge}_4\text{O}_3(\text{CF}_3)_5\text{F}_2$	$\text{Ge}_4\text{O}_3(\text{CF}_3)_4\text{F}_3$	$\text{Ge}_4\text{O}_3(\text{CF}_3)_3\text{F}_4$	$\text{Ge}_4\text{O}_3(\text{CF}_3)_2\text{F}_5$	
523 (2)	499 (2)	473 (2)	447 (6)	
$\text{Ge}_4\text{O}_3(\text{CF}_3)\text{F}_6$	$\text{Ge}_3\text{O}_2(\text{CF}_3)_3\text{F}_2$	$\text{Ge}_4\text{O}_3\text{F}_7$	$\text{Ge}_3\text{O}_2(\text{CF}_3)_2\text{F}_3$	
395 (10)	357 (12)	345 (19)	323 (9)	
$\text{Ge}_3\text{O}_2(\text{CF}_3)\text{F}_4$	$\text{Ge}_2\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{F}_3$	$\text{Ge}_3\text{O}_2\text{F}_5$	$\text{Ge}_2\text{O}_2(\text{CF}_3)\text{F}_4$	
307 (19)	257 (4)	247 (39)	231 (11)	219 (19)
$\text{Ge}_2\text{O}(\text{CF}_3)\text{F}_4$	Ge_2OF_5	$\text{GeO}(\text{CF}_3)_2\text{F}$	$(\text{CF}_3)_2\text{GeF}$	Ge_2OF_3
197 (30)	181 (56)	119 (6)	93 (73)	69 (100)
CF_3GeOF_2	CF_3GeF_2	C_2F_5	GeF	CF_3

Bis(trifluormethyl)germathian, (XV)

0,52 g (2,24 mmol) schwarzes Quecksilbersulfid werden in einem Carius-Rohr mit Young-Hahn gelinde im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden 15 ml CS_2 und 1,00 g (2,15 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ hinzukondensiert. Das Gemisch wird 3 Tage im Ölbad auf 110°C erhitzt. Das entstandene HgJ_2 wird durch eine Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel unter

Argon weitestgehend abdestilliert. Das Produkt wird durch nachfolgende fraktionierende Kondensation im dynamischen Vakuum gereinigt, wobei es in einer auf -50°C gekühlten Falle in farblosen, nadeligen Kristallen ausfriert.

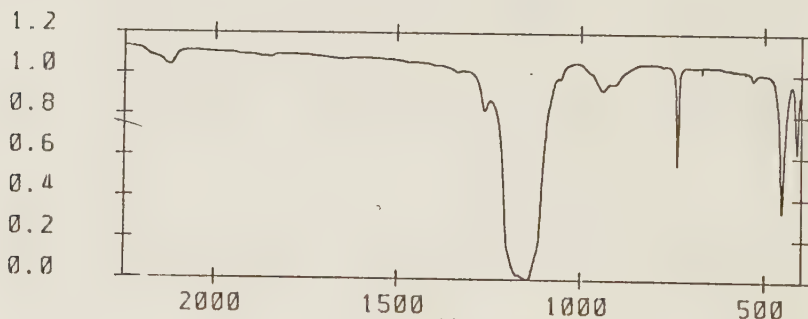
Ausw.: 0,31 g (= 59,3 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$)

Schmp.: -1°C

Analyse: $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_3\text{S}_3$ (728,0)

ber./gef.: C 9,9/9,7 S 13,2/13,2

IR-Spektrum (KBr-Film):



2250 (w), 1258 (w), 1155 (vs), 1138 (vs), 1051 (w), 733 (m), 445 (s), 412 (s).

^{19}F -NMR: $\delta = -55,9$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +126,4$ (q v. q)

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 338,2$ Hz

Massenspektrum:

728 (1)	659 (10)	609 (6)	559 (3)
M	M-CF ₃	(CF ₃) ₄ Ge ₃ S ₃ F	(CF ₃) ₃ Ge ₃ S ₃ F ₂

509 (3)	459 (4)	417 (21)	367 (33)	
$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_3\text{S}_3\text{F}_3$	$\text{CF}_3\text{Ge}_3\text{S}_3\text{F}_4$	$(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_2\text{S}_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{Ge}_2\text{S}_2\text{F}$	
317 (17)	285 (10)	267 (6)	233 (25)	197 (17)
$\text{CF}_3\text{Ge}_2\text{S}_2\text{F}_2$	$\text{CF}_3\text{Ge}_2\text{SF}_2$	$\text{Ge}_2\text{S}_2\text{F}_3$	überlagert	Ge_2SF
175 (7)	138 (11)	119 (14)	106 (30)	93 (98)
CF_2GeSF	GeS_2	C_2F_5	GeS	GeF
74 (12)	69 (100)	63 (64)	50 (57)	44 (18)
Ge	CF_3	CSF	CF_2	CS

Bis(trifluormethyl)germaselenane, (XVIa), (XVIb)

Methode_I

In einem Carius-Rohr mit Young-Hahn werden zu 3,66 g (12,4 mmol) ausgeheiztem Ag_2Se nacheinander 10 g CS_2 und 1,90 g (4,1 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ kondensiert. Die Komponenten werden 14 Tage auf 110 - 120°C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt wie bei (XV) beschrieben. Die cyclischen Germaselenane frieren in der auf -50°C gekühlten Falle in gelbstichigen Kristallen aus. (Die Kondensation dauert sehr lange.)

Ausw.: 0,67 g (= 56,5 % d. Th. bzgl. $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$)

Methode_II

1,50 g (5,3 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ und 0,68 g (4,8 mmol) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$ werden in ein Carius-Rohr kondensiert. Das Rohr wird zugeschmolzen und ca. 7 Tage auf 80°C erhitzt. Die Trennung erfolgt mittels fraktionierender Kondensation im dynamischen Vakuum. In der auf -196°C gekühlten Falle kon-

densiert H_3SiCl , während in der -50°C -Falle die Produkte aufgefangen werden.

Ausw.: 1,28 g (= 93 % d. Th. bzgl. $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$)

Beide Methoden führen zu einem nicht trennbaren Oligomengemisch aus Di- und Trimerem, in dem das Trimer jeweils zu über 90 % vorliegt (aus ^{19}F -NMR-Messungen).

Schmp.: $+3$ bis $+4^\circ\text{C}$

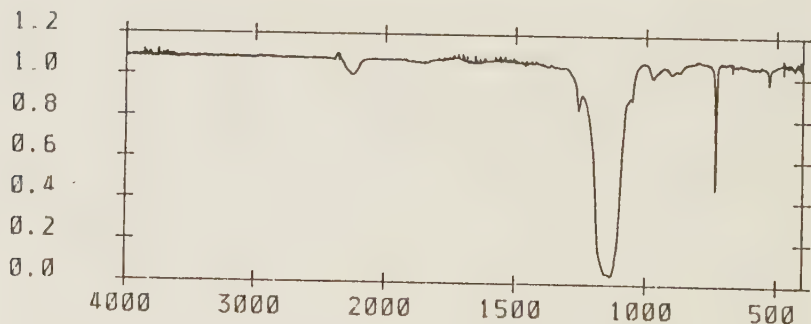
Analyse: $\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_3\text{Se}_3$ (868,7)

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{Ge}_2\text{Se}_2$ (579,1)

ber./gef.: C 8,3/8,2

Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef.: 843

IR-Spektrum (CsJ-Film):



2241 (w), 1255 (w), 1152 (vs), 1133 (vs), 1053 (w, sh), 731 (m), 528 (w), 352 (s), 321 (s).

NMR-Daten (Trimer):

^{19}F -NMR: $\delta = -54,8$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +124,7$ (q v. q)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 339,9$ Hz; $^3J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 4,7$ Hz

^{77}Se -NMR: $\delta = -218$ (s)

NMR-Daten (Dimer):

^{19}F -NMR: $\delta = -56,7$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +122,1$ (q v. q)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 340,1$ Hz; $^3J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5,1$ Hz

^{77}Se -NMR: $\delta = -37$ (s)

Massenspektrum (MAT-CH 5): Dimer (XVI, b)

(nähere Erläuterungen im spektroskopischen Teil)

580 (6)	511 (100)	461 (66)	411 (29)	
M	M-CF ₃	(CF ₃) ₂ FGe ₂ Se ₂	(CF ₃)F ₂ Ge ₂ Se ₂	
361 (13)	323 (24)	281 (26)	243 (18)	232 (24)
F ₃ Ge ₂ Se ₂	FGe ₂ Se ₂	F ₃ Ge ₂ Se	FGe ₂ Se	GeSe ₂
152 (20)	130 (6)	111 (16)	93 (58)	80 (4)
GeSe	SeCF ₂	SeCF	GeF	Se
74 (9)	69 (28)	50 (18)		
Ge	CF ₃	CF ₂		

Massenspektrum (MAT-CH 7) 25°C: Trimer, (XVI, a)

870 (21)	801 (40)	751 (48)	701 (16)	
M	M-CF ₃	(CF ₃) ₄ FGe ₃ Se ₃	(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₃ Se ₃	
651 (23)	601 (13)	580 (11)	551 (13)	
(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₃ Se ₃	(CF ₃)F ₄ Ge ₃ Se ₃	(CF ₃) ₄ Ge ₂ Se ₂	F ₅ Ge ₃ Se ₃	
511 (44)	461 (33)	411 (26)	361 (19)	
(CF ₃) ₃ Ge ₂ Se ₂	(CF ₃) ₂ FGe ₂ Se ₂	(CF ₃)F ₂ Ge ₂ Se ₂	F ₃ Ge ₂ Se ₂	

323 (48)	281 (48)	243 (30)	232 (43)	152 (23)
FGe_2Se_2	$\text{F}_3\text{Ge}_2\text{Se}$	FGe_2Se	GeSe_2	GeSe
130 (22)	111 (61)	93 (100)	69 (77)	50 (40)
SeCF_2	SeCF	GeF	CF_3	CF_2

6.7. Trifluormethylgermasesquichalkogenane

Trifluormethylgermasesquioxan, (XVIII)

In einem 50 ml Carius-Rohr mit Young-Hahn werden 1,19 g (5,5 mmol) rotes HgO in ca. 20 ml Ethanol aufgeschlämmt. Die Mischung wird zweimal im Vakuum entgast. Danach werden 0,91 g (3,7 mmol) CF_3GeCl_3 einkondensiert. Bereits kurz nach dem Erwärmen geht das Quecksilberoxid bis auf einen geringen Teil in Lösung. Die Mischung wird 2 Tage auf 110°C im Ölbad erwärmt. Vom geringen unlöslichen Anteil wird abgefrittet und der Alkohol am Rotationsverdampfer abgezogen. Der zurückbleibende, gelblichweiße Feststoff wird im dynamischen Vakuum (10^{-3} Torr) bei 120°C sublimiert. Das Sublimat besteht überwiegend aus Quecksilberdichlorid. Das zurückbleibende Germoxan (XVIII) kann durch Versetzen eines kleinen Teils mit verdünnter Natronlauge auf Quecksilberanwesenheit geprüft werden (gelb-rot Färbung: HgO -Bildung).

Ausw.: 0,58 g (95 % d. Th. bzgl. CF_3GeCl_3)

Schmp.: bis 300°C nicht schmelzbar

Analyse: $(\text{CF}_3\text{Ge})_2\text{nO}_3\text{n}$ (331,2 ; n = 1)

ber./gef.: C 7,3/7,1

IR-Spektrum (KBr-Preßling):



1260 (w), 1200 (vs), 1125 (vs), 961 (s), 864 (vs), 737 (m),
551 (s), 523 (m).

^{19}F -NMR: $\delta = -58,2$ (s) breit (CH_3OD)

^{13}C -NMR: $\delta = +128,8$ (q) (CD_3OD)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 330,7$ Hz

Massenspektrum (250°C):

338 (10)	269 (18)	219 (48)	197 (8)
$(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Ge}_2\text{O}$	$(\text{CF}_3)\text{F}_2\text{Ge}_2\text{O}$	$\text{F}_3\text{Ge}_2\text{O}$	FGe_2O_2
181 (54)	93 (58)	69 (100)	
FGe_2O	GeF	CF_3	

Trifluormethylgermasesquisulfan, (XIX)

In einem mit 0,03 g Al_2Cl_6 beschickten 50 ml Carius-Rohr werden nacheinander 1,20 g (4,8 mmol) CF_3GeCl_3 , 8 ml Schwefelkohlenstoff und 0,79 g (8,4 mmol) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$ einkondensiert. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird das Rohr 10 Tage im Ölbad auf 80°C erhitzt. Das gasförmige Chlorsi-

lan und Reste von $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$ werden im Vakuum entfernt und der teils viskose Rückstand in ca. 10 ml CS_2 aufgeschlämmt. Nach dem Umfüllen in eine Sublimationsapparatur wird das CS_2 wieder entfernt und der Rückstand bei 10^{-3} Torr und $100 - 120^\circ\text{C}$ sublimiert.

Das so erhaltene Produkt kann durch Resublimation oder durch Umkristallisation auf $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{F}_6$ weiter gereinigt werden.

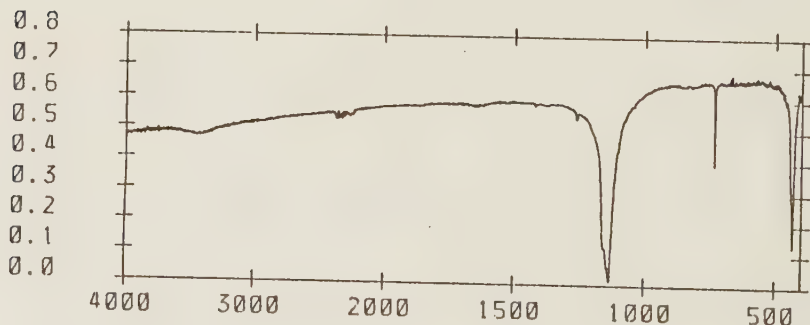
Ausw.: 0,63 g (69 % d. Th. bzgl. CF_3GeCl_3)

Schmp.: 257°C

Analyse: $\text{C}_4\text{F}_{12}\text{Ge}_4\text{S}_6$ (758,8)

ber./gef.: C 6,3/6,4 S 25,4/25,1

IR-Spektrum (CsJ-Preßling):



1260 (w), 1153 (vs), 1142 (vs), 1131 (vs), 731 (m), 438 (sh), 432 (s), 378 (w), 307 (m).

^{19}F -NMR: $\delta = -59,6$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +125,1$ (q)

$^1J(^{13}\text{C}-\text{F}) = 338,7$ Hz

(je in $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{F}_6$ gelöst, $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ extern)

Massenspektrum:

760 (63)	691 (41)	641 (14)	585 (11)	
M	M-CF ₃	(CF ₃) ₂ FGe ₄ S ₆	(CF ₃) ₃ Ge ₃ S ₅	
535 (20)	485 (27)	435 (26)	333 (20)	
(CF ₃) ₂ FGe ₃ S ₅	(CF ₃) ₂ F ₂ Ge ₃ S ₅	F ₃ Ge ₃ S ₅	FGe ₃ S ₃	
261 (12)	229 (63)	210 (27)	197 (58)	138 (100)
FGe ₂ S ₃	FGe ₂ S ₂	Ge ₂ S ₂	FGe ₂ S	GeS ₂
106 (38)	93 (81)	69 (29)	64 (31)	50 (12)
GeS	GeF	CF ₃	S ₂	CF ₂

Trifluormethylgermasquiselenan, (XX)

Wie vorstehend angegeben, werden zu 0,03 g Al₂Cl₆ nacheinander 1,04 g (4,2 mmol) CF₃GeCl₃, 3,2 g n-Hexan sowie 1,73 g (12,1 mmol) (H₃Si)₂Se kondensiert. Nach dem Auftauen wird 4 Tage auf 110°C erhitzt. Es bildet sich ein gelbweisser Niederschlag. Danach wird, wie bei (XIX) beschrieben, aufgearbeitet. (XX) sublimiert bei 170°C/10⁻³ Torr als gelblicher Feststoff.

Ausw.: 0,49 g (45 % d. Th. bzgl. CF₃GeCl₃)

Schmp.: 280°C Zersetzung ohne zu schmelzen

Analyse: C₄F₁₂Ge₄Se₆ (1040,1)

ber./gef.: C 4,6/4,7

IR-Spektrum (CsJ-PreBling):



1252 (w), 1144 (vs), 1135 (vs), 1123 (vs), 727 (m), 327 (s), 309 (m).

^{19}F -NMR: $\delta = -60,5$ (s)

^{77}Se -NMR: $\delta = +113,4$ (sept)

$^3J(^{77}\text{Se}-\text{F}) = 5,4$ Hz

(jeweils gelöst in $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ extern, $T = 45^\circ\text{C}$)

Massenspektrum:

1042 (94)	973 (45)	821 (40)	771 (40)	
M	M-CF ₃	(CF ₃) ₃ Ge ₃ Se ₅	F(CF ₃) ₂ Ge ₃ Se ₅	
721 (42)	671 (28)	475 (23)	401 (30)	
(CF ₃) ₂ Ge ₃ Se ₅	F ₃ Ge ₃ Se ₅	FGe ₃ Se ₃	FGe ₂ Se ₃	
323 (85)	304 (29)	243 (47)	230 (92)	154 (32)
FGe ₂ Se ₂	Ge ₂ Se ₂	FGe ₂ Se	GeSe ₂	GeSe
93 (100)	69 (98)	50 (96)		
GeF	CF ₃	CF ₂		

6.8. Bis(trifluormethyl)germazan, (XVII)

In ein abschmelzbares 25 ml Carius-Rohr werden 3,00 g (10,7 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ und 1,49 g (9,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ einkondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wird unter kräftigem Schütteln auf 20°C erwärmt. Es bildet sich eine geringe weiße Trübung (NH_4Cl), aber kein Niederschlag. Die Mischung wird 14 Tage in einem Röhrenofen auf 120°C erhitzt. Danach wird der Inhalt über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne mit aufgesetzter Zincke-Apparatur unter Argon destilliert. Während der Destillation sublimiert (XVII) an den Kühlfinger der Zincke-Apparatur, von dem es durch Erwärmen mit einem Heißluftfön in eine geeignete Vorlage überführt wird.

Das Produkt wird im Vakuum resublimiert.

Ausw.: 0,68 g (33 % d. Th. bzgl. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$)

Schmp.: 92°C

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_{18}\text{Ge}_3\text{N}_3$ (676,8)

ber./gef.: C 10,6/10,5 N 6,2/6,4

^{19}F -NMR: $\delta = -60,2$ (s)

^{13}C -NMR: $\delta = +127,1$ (q v. q)

$^1\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 333,8$ Hz; $^3\text{J}(^{13}\text{C}-\text{F}) = 5,5$ Hz

Massenspektrum:

608 (1)	558 (16)	508 (14)
M-CF ₃	(CF ₃) ₄ FGe ₃ (NH) ₃	(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₃ (NH) ₃
493 (19)	458 (9)	443 (20)
(CF ₃) ₃ F ₂ Ge ₃ (NH) ₂	(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₃ (NH) ₃	(CF ₃) ₂ F ₃ Ge ₃ (NH) ₂

408 (10)	393 (28)	358 (9)	
$(\text{CF}_3)_4\text{Ge}_3(\text{NH})_3$	$(\text{CF}_3)_4\text{Ge}(\text{NH})_2$	$\text{F}_5\text{Ge}_3(\text{NH})_3$	
343 (47)	196 (35)	181 (31)	160 (13)
$(\text{CF}_3)_2\text{F}_3\text{Ge}_3(\text{NH})_2$	$(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{GeNH}$	CF_3GeF_2	Ge_2N
93 (100)	69 (97)	50 (11)	
GeF	CF_3	CF_2	

6.9. 1-Trifluormethylgermatran, (XXI)

(1-Trifluormethylgerma-2,8,9-trioxa-5-aza-bicyclo-
[3,3,3^{1,5}]-undecan)

Die Apparatur besteht aus einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Argon-Einleitungsrohr bestückten 50 ml Zweihalskolben.

Zu einer Lösung von 0,96 g (6,5 mmol) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ in 15 ml Benzol werden unter Argon-Schutzgas 1,60 g (6,5 mmol) CF_3GeCl_3 , gelöst in 20 ml Benzol, zugetropft. Unter leichter Erwärmung und geringer Gasentwicklung (HCl) fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Gemisch wird eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Danach wird es nochmals 12 Stunden bei Zimmertemperatur belassen und anschließend das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Der nunmehr orangegelbe, feste Rückstand wird in 30 ml Aceton aufgeschlämmt und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der in Aceton nicht gelöste Teil ($\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) wird abgefritten und das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt. Der aus der Lösung ausgefallene, teilweise schmierige, gelbbraune Rückstand wird bei 140°C und 10^{-3} Torr sublimiert. Das nunmehr hellgelbbraune, pulvrige Sublimat wird aus Aceton umkristallisiert. Die Kristalle werden nach dem Abfritten zweimal mit geringen

Mengen n-Hexan nachgewaschen. Das Germatran wird in Form größerer, nahezu farbloser Kristalle erhalten.

Ausw.: 0,81 g Sublimat (= 43,6 % d. Th. bzgl. CF_3GeCl_3)

Schmp.: 255°C (Zersetzung)

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_3\text{GeNO}_3$ (287,8)

ber./gef.: C 29,2/28,9 H 4,2/4,3 N 4,9/4,6

IR-Spektrum (KBr-Preßling):



2992 (w), 2947 (m), 2883 (m), 1489 (m), 1451 (m), 1280 (m), 1270 (m), 1245 (w), 1195 (s), 1164 (w), 1104 (s), 1068 (vs), 1051 (s), 1037 (s), 1022 (s), 933 (m), 927 (m), 906 (m), 895 (m), 872 (w), 645 (s), 637 (s), 614 (m-s), 600 (m-s), 544 (m).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3,08$ (t) ($\text{H}_2\text{C-N}$)

(Aceton- D_6) $\delta = 3,79$ (t) ($\text{H}_2\text{C-O}$)

$^3\text{J(H-H)} = 5,7$ Hz

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -60,6$ (s) (Aceton- D_6)

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = +132,0$ (q) (CF_3), $^1\text{J}(^{13}\text{C-F}) = 339,5$ Hz

(Aceton- D_6) $\delta = +52,1$ (t) ($\text{H}_2\text{C-N}$), $^1\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 141,1$ Hz

$\delta = +57,2$ (t) ($\text{H}_2\text{C-O}$), $^1\text{J}(^{13}\text{C-H}) = 146,8$ Hz

Massenspektrum:

289 (5)	270 (2)	259 (6)	220 (78)	190 (100)

M	M-F	M-OCH ₂	M-CF ₃	GeO ₂ (CH ₂) ₄ N
160 (91)	146 (21)	130 (15)	70 (20)	69 (13)

GeO(CH ₂) ₄ N	GeO(CH ₂) ₃ N	Ge(CH ₂) ₃ N	N(CH ₂) ₄	CF ₃
56 (67)	42 (61)			

N(CH ₂) ₃	N(CH ₂) ₂			

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und der Struktur von Trifluormethylgermanium-Chalkogenverbindungen. Gemeinsames Strukturelement aller dargestellten Substanzen ist eine $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{E}-)_{4-n}$ -Gruppierung (E = Chalkogen, $n = 1 - 3$). Aufgrund der verschiedenen Strukturen der Verbindungen ist eine Unterteilung in acyclische, cyclische und polycyclische Verbindungen sinnvoll.

Umsetzungen der Jodgermane $(\text{CF}_3)_n\text{GeJ}_{4-n}$ mit einem Überschuß an $\text{Hg}(\text{ECF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) führen zu Trifluormethylchalkogeno-germanen der allgemeinen Formel $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{ECF}_3)_{4-n}$ ($n = 1 - 3$). Unter geeigneten Bedingungen können die teils substituierten Produkte $(\text{CF}_3)_n\text{GeJ}_m(\text{ECF}_3)_l$ ($n, m, l = 1, 2$; $n + m + l = 4$) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

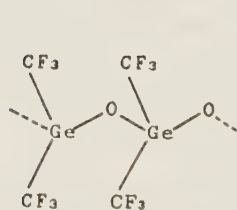
Die vollständige Reihe der Digermachalkogenane $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ist durch Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_3\text{GeJ}$ mit den Schwermetallchalkogeniden HgE ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) bzw. Ag_2Se oder $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$ mit $(^t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{Te}$ zugänglich.

Bei tiefen Temperaturen und im Überschuß reagiert Disilaseselenan mit den Chlorgermanen $(\text{CF}_3)_n\text{GeCl}_{4-n}$ monofunktionell unter Erhalt einer Silicium-Selen-Bindung. Auf diese Weise können Silaseleno-Germane $(\text{CF}_3)_n\text{Ge}(\text{SeSiH}_3)_{4-n}$ isoliert ($n = 2, 3$) oder NMR-spektroskopisch ($n = 1$) identifiziert werden.

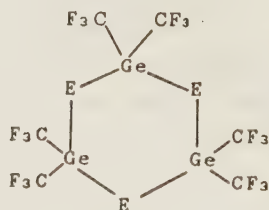
Cyclische Germachalkogenane sollten bei den Umsetzungen der Dihalogengermane $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ mit Chalkogeniden erhalten werden. Aus $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ und Quecksilberoxid entsteht jedoch entgegen den Erwartungen ein offenkettig polymeres Germoxan $[(\text{CF}_3)_2\text{GeO}]_x$ (I) mit ungewöhnlichen physikalischen Eigen-

schaften. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse werden zudem unterschiedliche Ge-O-Bindungsabstände ermittelt.

Das zum Germoxan isoelektronische Germazan ist demgegenüber trimer und hat Sechsring-Struktur (II), ebenso wie das aus $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ und Quecksilbersulfid gebildete Germathian $[(\text{CF}_3)_2\text{GeS}]_3$. Germaselenan $[(\text{CF}_3)_2\text{GeSe}]_n$ ($n = 3, 2$) wird auf zwei Wegen als Oligomeregemisch aus vorwiegend Trimerem (II) mit geringen Anteilen Dimerem (III) erhalten, das durch Standardverfahren nicht getrennt werden kann.

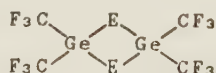


(I)



(II)

E = S, Se, NH

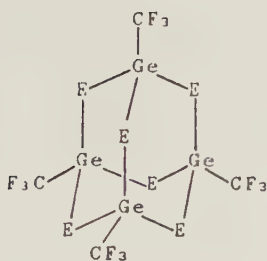


(III)

E = Se

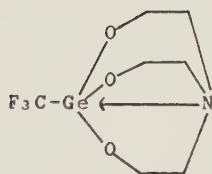
Durch Umsetzung von Quecksilberoxid mit CF_3GeCl_3 entsteht Germasesquioxan $(\text{CF}_3\text{GeO}_{1,5})_x$, dessen physikalische Eigenschaften eine Polymerstruktur nahelegen.

Germasesquisulfan und -selenan, $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{E}_6$ (E = S, Se), die durch Reaktion von CF_3GeCl_3 mit Disilathian oder Disilaseelenan entstehen, sind demgegenüber oligomer und besitzen Adamantanstruktur (IV).



E = S, Se

(IV)



(V)

An beiden Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die CF_3 -Substitution am Germanium bewirkt eine starke Verkleinerung der GeEGe -Bindungswinkel im Vergleich zu denen in isostrukturellen Organogermasesquichalkogenanen.

Durch Umsetzung von Triethanolamin mit CF_3GeCl_3 wird 1-Trifluormethylgermatran (V) erhalten, dessen charakteristisches Merkmal die intramolekulare Ge-N -Wechselwirkung ist.

Alle neu dargestellten Verbindungen wurden eingehend spektroskopisch untersucht. Zusätzlich wurden die bislang unbekannten ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungsreihe $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) vermessen.

8. LITERATUR

- [1] A. A. Banks, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan, J. Chem. Soc. 1948 2188.
- [2] J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 1817.
- [3] H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 898.
- [4] H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1888.
- [5] H. D. Kaesz, J. R. Phillips, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 6228.
- [6] A. Yokezeki, S. H. Bauer, Topics Curr. Chem. 53 (1975) 71.
- [7] B. Steffens, Diplomarbeit, Bochum 1988.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl. 1974, Verlag Chemie, Weinheim.
- [9] W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 1968, Verlag Chemie, Weinheim.
- [10] H. Beckers, H. Bürger, R. Eujen, J. Fluorine Chem. 27 (1985) 461.
- [11] R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchmann, J. A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1722.
- [12] J. E. Huheey, J. Phys. Chem. 69 (1965) 3284.
- [13] J. Mullay, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 5842.
- [14] A. Haas, Chem. Ztg. 106 (1982) 239.
- [15] A. Haas, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 28 (1984) 167.
- [16] R. Eujen, F. Laufs, M. Grenzer, 11. Int. Symposium on Fluorine Chemistry, Ost-Berlin 1985.
- [17] F. Laufs, Dissertation, Wuppertal 1986.
- [18] R. J. Lagow, E. K. S. Liu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977 450.
- [19] R. J. Lagow, J. L. Margrave, Progr. Inorg. Chem. 26 (1979) 1.

- [20] R. J. Lagow, J. A. Morrison, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 23 (1983) 177.
- [21] R. J. Lagow, L. L. Gerchmann, R. A. Jacob, J. A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 518.
- [22] R. J. Lagow, R. A. Jacob, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 4 (1973) 104.
- [23] R. J. Lagow, R. Eujen, Inorg. Chem. 14 (1975) 3128.
- [24] R. J. Lagow, T. J. Juhlke, R. W. Braun, T. R. Bierschenk, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3229.
- [25] R. Eujen, H. Bürger, J. Organomet. Chem. 88 (1975) 165.
- [26] D. J. Burton, Actual Chim. 1987 142.
- [27] D. J. Burton, D. M. Wiemers, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5014.
- [28] P. L. Heinze, D. J. Burton, J. Fluorine Chem. 29 (1985) 359.
- [29] M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 4103.
- [30] H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem. 27 (1985) 309.
- [31] D. Naumann, B. Wilkes, J. Fluorine Chem. 27 (1985) 115.
- [32] S. Herberg, H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem. 35 (1987) 267.
- [33] S. Mathur, G. Chandra, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, J. Organomet. Chem. 4 (1965) 294.
- [34] J. Satge, M. Lesbre, Bull. Soc. Chim. France 1965 2578.
- [35] Yu. Kh. Shaulov, A. K. Fedorov, G. Ya. Zueva, G. V. Borisyuk, V. G. Genchel, Zh. Fiz. Khim. 44 (1970) 2081 (Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 44 (1970) 1181).
- [36] R. A. Jackson, J. Organomet. Chem. 166 (1979) 17.
- [37] N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev, L. P. Sanina, Zh. Obshch. Khim. 38 (1968) 414.

- [38] O. H. Johnson, W. H. Nebergall, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1720.
- [39] N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev, L. P. Sanina, Zh. Obshch. Khim. 36 (1966) 166.
- [40] N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev, L. P. Sanina, Zh. Obshch. Khim. 36 (1966) 1961.
- [41] M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, J. Organomet. Chem. 82 (1974) 65.
- [42] P. Mazerolles, M. Lesbire, M. Joanny, J. Organomet. Chem. 16 (1969) 227.
- [43] P. Mazerolles, J. Dubac, M. Lesbire, J. Organomet. Chem. 12 (1968) 143.
- [44] A. J. Downs, E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. 1960 3516.
- [45] E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeleus, N. Welcman, J. Chem. Soc. 1962 2290.
- [46] C. J. Marsden, J. Fluorine Chem. 5 (1975) 423.
- [47] A. Haas, M. Vongehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 447 (1978) 119.
- [48] R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, Inorg. Chem. 18 (1979) 538.
- [49] G. A. Webb (Ed.), Ann. Reports on NMR Spectroscopy, 14 (1983) 126.
- [50] W. McFarlane, R. J. Wood, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972 1397.
- [51] M. R. Detty, M. D. Seidler, J. Org. Chem. 47 (1982) 1354.
- [52] F. Laufs, Dissertation, Wuppertal 1986.
- [53] N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, Chem. Ber. 120 (1987) 1357.
- [54] C. Glidewell, D. Lloyd, K. W. Lumbard, J. S. McKechnie, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 343.
- [55] J. Escudie, C. Couret, M. Andrianarison, J. Satge, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 386.

- [56] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 790.
- [57] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, M. Lasraq, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4411.
- [58] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4191.
- [59] K.-T. Kang, G. Manuel, W. P. Weber, *Chem. Lett.* 1986 1685.
- [60] K. Moedritzer, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 254.
- [61] W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3324.
- [62] M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satge, *The Organic Compounds of Germanium*, 1971, J. Wiley and Sons, London.
- [63] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beggley, S. Craddock, *J. Chem. Soc. A* 1970 315.
- [64] L. V. Vilkov, N. A. Tarasenko, *Zh. Strukt. Khim.* 10 (1969) 1102.
- [65] C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Cryst.* 34B (1978) 119.
- [66] C. Glidewell, D. C. Liles, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 275.
- [67] C. Glidewell, D. C. Liles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979 93.
- [68] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1049.
- [69] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Yi-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 563.
- [70] H. Puff, S. Franken, W. Schuh, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) 23.
- [71] M. Tsutsui, N. Kakimoto, D. D. Axtell, H. Oikawa, K. Asai, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8287.
- [72] K. Larsson, *Ark. Kemi* 16 (1980) 203.
- [73] J. A. Baidina, N. V. Podberezskaya, S. V. Borisov, V. J. Alekseev, T. N. Martynova, A. N. Kanev, *Zh. Strukt. Khim.* 21 (1980) 125.

- [74] W. Clegg, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Cryst.* 36B (1980) 3162.
- [75] K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1248.
- [76] H.-J. Kutsch, Diplomarbeit, Bochum 1983.
- [77] A. Müller, P. Christophliemk, H. P. Ritter, *Z. Naturforsch.* 28B (1973) 519.
- [78] S. Pohl, U. Seyer, B. Krebs, *Z. Naturforsch.* 86B (1981) 1432.
- [79] L. Ross, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472 (1981) 109.
- [80] J. Peters, Dissertation, Münster 1982.
- [81] N. Kakimoto, M. Matsui, T. Takada, M. Akiba, *Heterocycles* 23 (1985) 2681.
- [82] B. Krebs, *Angew. Chem.* 95 (1983) 113 und dort zit. Lit.
- [83] V. F. Mironov, T. K. Gar, N. S. Fedotov, G. E. Evert, *Uspekhi Khim.* 50 (1981) 485 (*Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 50 (1981) 262).
- [84] A. Haas, R. Hitze, C. Krüger, K. Angermund, *Z. Naturforsch.* 39B (1984) 890.
- [85] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1175.
- [86] R. H. Benno, C. J. Fritchie Jr., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973 543.
- [87] B. Krebs, H. J. Korte, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 13.
- [88] J. Pickardt, H. Schumann, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 245 und dort zit. Lit.
- [89] M. Dräger, K. Häberle, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 183.
- [90] J. T. Wang, C. H. Van Dyke, *Chem. Comm.* 1967 612.
- [91] J. E. Drake, C. Riddle, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 713.
- [92] M. A. Finch, C. H. Van Dyke, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 136.

- [93] M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, S. V. Kirpichenko,
J. Organomet. Chem. 233 (1982) 1.
- [94] M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, J. Organomet. Chem.
239 (1982) 199.
- [95] M. S. Bilton, M. Webster, J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1972 722.
- [96] D. J. Brauer, J. Wilke, R. Eujen, J. Organomet. Chem.
316 (1986) 261.
- [97] K. Ward jr., J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 914.
- [98] J. Harley-Mason, J. Chem. Soc. 1947 320.
- [99] A. P. Kilimov, M. A. Svechnikova, B. M. Gladshtein,
B. L. Zakharov, Yu. P. Rudnev, P. N. Pushnina,
M. L. Gesunov, Zh. Obshch. Khim. 37 (1967) 768.
- [100] H. Bürger, R. Eujen, Spectrochim. Acta 31A (1975)
1645.
- [101] H. Bürger, R. Eujen, Spectrochim. Acta 31A (1975)
1655.
- [102] R. Eujen, H. Bürger, Spectrochim. Acta 35A (1979)
549.
- [103] M. P. Brown, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 82
(1966) 4166.
- [104] H. Schumann, R. Mohtachemi, H. J. Kroth, U. Frank,
Chem. Ber. 106 (1973) 1555.
- [105] E. Pretsch, T. Clerk, J. Seibl, W. Simon, Struktur-
aufklärung organischer Verbindungen, 2. Aufl., 1981,
Springer Verlag Berlin/Heidelberg.
- [106] R. K. Harris, B. E. Mann, NMR and the Periodic Table,
1978, Academic Press, London.
- [107] R. Eujen, R. Mellies, J. Fluorine Chem. 22 (1983)
263.
- [108] R. Benn, H. Günther, Angew. Chem. 95 (1983) 381 und
dort zit. Lit.
- [109] M. Baiwir, Proc. Int. Conf. Org. Chem. Selenium,
Tellurium, 4th (1983) 406.

- [110] D. E. J. Arnold, J. S. Dryburgh, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972 2518.
- [111] T. Birchall, R. J. Gillespie, S. L. Vekris, Can. J. Chem. 43 (1965) 1672.
- [112] W. Gombler, Z. Naturforsch. 36B (1981) 535.
- [113] D. F. Shriver, The Manipulation of Air-sensitive Compounds, 1969, McGraw Hill, London.
- [114] E. Müller in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 1/2, S. 765 ff. (1959), Thieme Verlag, Stuttgart.
- [115] R. Schwarz, G. Elstner, Z. Anorg. Allg. Chem. 217 (1934) 289.
- [116] a) L. M. Dennis, F. Hance, J. Am. Chem. Soc. 44 (1922) 2854.
b) Z. Anorg. Allg. Chem. 129 (1923) 206.
- [117] R. Hitze, Dissertation, Bochum 1983.
- [118] J. Boedler, Dtsch. Pat. 405376 (1922).
- [119] A. Ya. Yakubovich, G. V. Motsarev, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 23 (1953) 412.
- [120] R. A. Benkeser, H. Landesmann, D. J. Foster, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 648.
- [121] V. A. Ivanov, J. E. Saratov, V. O. Reikhs'feld, Zh. Obshch. Khim. 1980 1787.
- [122] G. Schott, R. Nagel, J. Prakt. Chem. 34 (1966) 158.
- [123] G. Fritz, D. Kummer, Z. Anorg. Allg. Chem. 304 (1960) 322.
- [124] J. E. Drake, B. M. Glavincevski, Inorg. Synth. 19 (1979) 268.
- [125] R. N. Dixon, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 282.
- [126] J. E. Drake, B. M. Glavincevski, R. T. Hammings, H. E. Henderson, Inorg. Synth. 19 (1979) 274.
- [127] J. E. Drake, B. M. Glavincevski, Inorg. Synth. 24 (1986) 127.

- [128] a) E. A. V. Ebsworth, R. Taylor, L. A. Woodward,
Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 211.
b) H. R. Linton, E. R. Nixon, J. Chem. Phys. 29
(1958) 921.
- [129] H. J. Emeleus, A. G. Mac Diarmid, A. G. Maddock,
J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 194.
- [130] E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, J. Chem. Phys. 36
(1962) 2628.
- [131] E. A. V. Ebsworth, J. M. Edward, D. W. H. Rankin,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976 1667.
- [132] D. N. Harpp, K. Steliou, Synthesis 1976 721.
- [133] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen
Chemie, 3. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart.
- [134] C. V. Suranvanyanayana, N. Rangarajan, Ind. Pat.
112 125 (1968), C. A. 72 (1970) 102 302.
- [135] J. L. Knunyants, Ya. F. Komissarov, B. L. Dyatkin,
L. T. Lantseva, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 4
(1973) 943.
- [136] E. H. Man, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, J. Am.
Chem. Soc. 81 (1959) 3575.
- [137] J. W. Dale, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, J. Chem.
Soc. 1958 2939.

Lebenslauf

Name	Hans-Jürgen Kutsch
geboren am	26. Oktober 1957
in	Herne
Eltern	Eugen und Ingeborg Kutsch (geb. Luther)
Bekenntnis	evangelisch
April 1964 - Juli 1967	ev. Volksschule Herne-Forellstraße
Sept. 1967 - Juni 1976	Otto-Hahn-Gymnasium
	3. Juni 1976: Abitur
Juli 1976 - Sept. 1977	Grundwehrdienst in Münster und Dülmen
Okt. 1977 - Dez. 1983	Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
	11. Okt. 1979: Vordiplom
	28. Dez. 1983: Hauptdiplom
März 1982 - Sept. 1985	studentische und wissenschaftliche Hilfskraft
seit Okt. 1985	wissenschaftlicher Mitarbeiter
seit März 1984	Dissertation am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas

